

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-082487

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 2001-184521

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 19.06.2001

(72)Inventor : ISHIKAWA TOMOKO
JO USEI
MITSUHASHI KAZUO
TOKUNAGA TOMOHIKO

(30)Priority

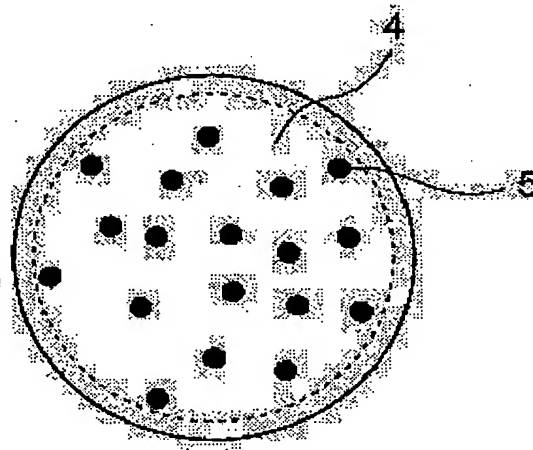
Priority number : 2000182606 Priority date : 19.06.2000 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerization toner having excellent low temperature fixing property and blocking resistance and giving an image having high resolution and OHP transparency.

SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner prepared by depositing or fixing resin fine particles to particle aggregates containing at least polymer primary particles and a coloring agent, the polymer primary particles contain wax. The polymer primary particles are obtained by emulsion polymerization by using wax fine particles as seeds. The volume average particle size of the polymer primary particles ranges from 0.02 to 3 μm and the THF-insoluble content ranges from 15 to 70%. The proportion of polyfunctional monomers in the monomers constituting the polymer primary particles ranges from 0.005 to 5 wt.%. The polymer primary particles and coloring agent primary particles are aggregated to obtain aggregates, to which fine particles of an electrification controlling agent are deposited and fixed. A bisazo pigment is used for the coloring agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-82487

(P2002-82487A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 G	9/087	G 0 3 G	9/08
	9/08		3 1 1
			3 6 5
	9/09		3 8 1
			3 8 4
			3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 33 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-184521(P2001-184521)

(22) 出願日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-182606(P2000-182606)

(32) 優先日 平成12年6月19日 (2000.6.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 石川 智子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 徐 宇清

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

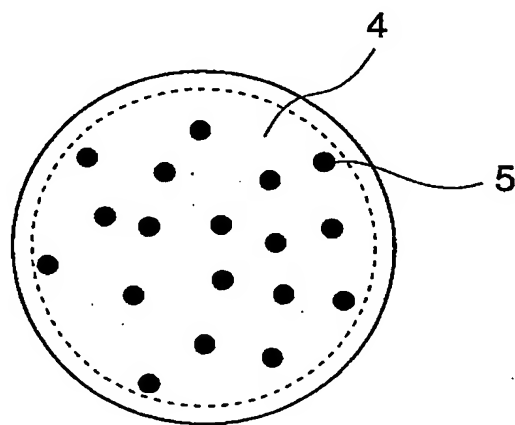
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温定着性、高解像度、OHP透明性、耐ブロッキング性に優れた重合トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも重合体一次粒子及び着色剤を含有する粒子凝集体に、樹脂微粒子を付着又は固着してなる静電荷現像用トナーにおいて、重合体一次粒子がワックスを含有する。重合体一次粒子が、ワックス微粒子をシードとした乳化重合で得られ、重合一次粒子の体積平均粒径が0.02～3μmで、THF不溶分が15～70%であり、重合一次粒子を構成するモノマーの単位中、多官能性モノマーの割合が0.005～5重量%である。重合体一次粒子と着色剤一次粒子を凝集させて凝集体とし、該凝集体に帯電制御剤微粒子を固着、付着するトナーの製造方法、着色材にビスアゾ顔料を用いる。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合体一次粒子及び着色剤を含有する粒子凝集体に、樹脂微粒子を付着又は固着してなる静電荷像現像用トナーにおいて、重合体一次粒子がワックスを含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 樹脂微粒子が実質的にワックスを含まない請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 重合体一次粒子が、ワックス微粒子をシードとした乳化重合によって得られたものである請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 重合体一次粒子のシードであるワックス微粒子の体積平均粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 重合体一次粒子の体積平均粒径が 0.02 ～ $3\mu\text{m}$ である請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 樹脂微粒子の体積平均粒径が、 0.02 ～ $3\mu\text{m}$ である請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 重合体一次粒子がブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有する化合物を重合単位として含有する請求項1乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 樹脂微粒子がブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有する化合物を重合単位として含有する請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 重合体一次粒子を構成する樹脂と樹脂微粒子を構成する樹脂の合計100重量部に対して、ワックスが1～40重量部含有されていることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分が15～70重量%である請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 重合体一次粒子を構成するモノマー単位中、多官能性モノマーの割合が0.005～5重量%である請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 樹脂微粒子のテトラヒドロフラン不溶分が5～70重量%である請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 樹脂微粒子を構成するモノマー単位中、多官能性モノマーの割合が0.005～5重量%である請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 トナーの体積平均粒径が 3 ～ $12\mu\text{m}$ である請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

2

【請求項15】 トナーを構成する粒子凝集体の重量と、それを被覆する樹脂微粒子の重量の比（粒子凝集体の重量／樹脂微粒子の重量）が1～100である請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 少なくともバインダー樹脂、着色剤、及びワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、トナーの体積平均粒径が 3 ～ $12\mu\text{m}$ であり、トナーの断面を観測したときのワックス微粒子の個数平均粒径の半値幅が $0.06\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、トナー表面から $0.1\mu\text{m}$ までの深さにおける平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以上のワックス微粒子の濃度（面積比率）が、 $0.1\mu\text{m}$ より深い部分におけるワックス微粒子の濃度（面積比率）の $1/10$ 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

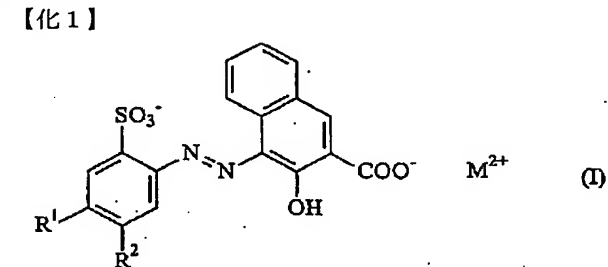
【請求項17】 トナーの断面を観測したときのワックス微粒子の平均粒径が 0.02 ～ $0.15\mu\text{m}$ である請求項16に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】 トナーの体積平均粒径が 4 ～ $10\mu\text{m}$ である請求項1乃至17のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項19】 ワックスの融点が 30 ～ 100°C である請求項1乃至18のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 ワックスの含有量が、バインダー樹脂100重量部に対して1～35重量部である請求項1乃至19のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項21】 着色剤が下記一般式（I）で表される化合物を含有する請求項1乃至20のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

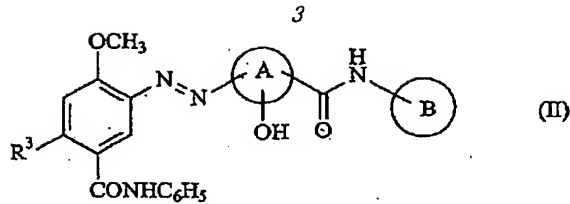


（一般式（I）中、 R^1 、 R^2 は各々独立して水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を表し、 R^1 又は R^2 の少なくとも1つがハロゲン原子である。また、 M はBa、Sr、Mn、Ca、Mgのいずれかを表す。）

【請求項22】 着色剤が下記一般式（II）で表される化合物を含有する請求項1乃至20のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【化2】

(3)



(一般式 (I I) 中、A、Bは置換基を有していても良い芳香族環を表す。R³は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～5の炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、窒素原子上が置換されていても良いアミノスルホニル基、又は窒素原子上が置換されていても良いアミノカルボニル基を表す。)

【請求項23】 トナーが負帯電性である請求項21又は22に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項24】 トナーの体積平均粒径と数平均粒径の比(体積平均粒径/数平均粒径)が1～1.25である請求項1乃至23のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項25】 トナーの50%円形度が0.95～1である請求項1乃至24のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー(但し、円形度=粒子投影面積と同じ面積の円の周長/粒子投影像の周長)。

【請求項26】 トナーの体積平均粒径が7～10μmであり、粒径5μm以下のトナー粒子の割合が10体積%以下である請求項1乃至25のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項27】 粒径15μm以上のトナー粒子の割合が5体積%以下である請求項1乃至26のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項28】 少なくとも重合体一次粒子と着色剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体とし、該粒子凝集体に樹脂微粒子を付着又は固着する静電荷像現像用トナーの製造方法であって、重合体一次粒子がワックス微粒子の存在下でモノマー混合物のシード乳化重合を行って得たものであることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項29】 少なくとも重合体一次粒子と着色剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体とし、該粒子凝集体に樹脂微粒子を付着させ、その後、重合体一次粒子のガラス転移温度(T_g)に対しT_g～(T_g+80)℃の温度範囲で粒子凝集体及び樹脂微粒子を融着させる請求項28に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項30】 樹脂微粒子が実質的にワックスを含まないものである請求項28又は29に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項31】 少なくとも重合体一次粒子と着色剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体とし、該粒子凝集体に帯電制御剤微粒子を付着又は固着する請求項28乃至30のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項32】 重合体一次粒子を構成するモノマー混

合物がブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有する化合物を含む請求項28乃至31のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは、乳化重合凝集法によって製造される静電荷像現像用トナー、またはワックス微粒子がトナー中に比較的均一に分散した静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法において従来一般に広く用いられてきた静電荷像現像用トナーは、スチレン/アクリレート系共重合体あるいはポリエステル等の各種バインダー樹脂に、カーボンブラックや顔料のような着色剤、必要に応じて帯電制御剤、磁性体を含む混合物を押出機により熔融混練し、ついで粉碎・分級することによって製造されてきた。しかし、上記のような熔融混練/粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に10μm以下、特に8μm以下の平均粒径のトナーを歩留まり良く製造することが困難であり、今後電子写真に要求される高解像度化を達成するためには十分なものとは言えなかった。

【0003】また、低温定着性を達成するために、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されているが、混練/粉碎法に於いては5%程度のブレンドが限界であり、十分な低温定着性能のトナーを得ることができなかった。特開昭63-186253号公報には、粒径制御の問題を克服し、高解像度を達成するために乳化重合/凝集法によるトナーの製造方法が提案されている。しかしながら、この方法に於いても凝集工程で導入できるワックスの量に限界があり、低温定着性に関しては十分な改良効果は得られていなかった。すなわち、該特許に基づいて本発明者らがワックスの添加量を変化させて検討したところ、ワックスの添加量を増やしていくと、得られたトナーの粒径分布が二山となったり、1μm以下の微粉が残存する等の問題点があり、凝集工程後に分級工程が必要となった。

【0004】米国特許第5849546号明細書、特開平10-301332号公報等には、乳化重合により得られた重合体一次粒子を凝集し、得られた凝集粒子の表面に樹脂微粒子を固着してなる、所謂カプセルトナーが開示されており、低温定着性と高解像度化が図られているが、ワックスを内包した重合体一次粒子や樹脂微粒子を用いておらず、必ずしも常に十分な性能が得られるとは言えない。

【0005】また、米国特許第5965316号明細書には、粒子凝集体に、ワックスをシードとする乳化重合によって得られた樹脂微粒子を被覆したトナーが開示さ

(4)

5

れている。しかしながら、トナー最外層にワックスが存在するために、ワックスが定着前に浸出し、装置汚れを起こす場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を克服し、高解像度、低温定着性、耐オフセット性を満足させる新規のトナー及びその製造方法を提供することを目的とする。更に、定着温度幅が広く、OHP透明性が優れ、耐ブロッキング性に優れたトナー及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、少なくとも重合体一次粒子及び着色剤を含有する粒子凝集体に、樹脂微粒子を付着又は固着してなる静電荷現像用トナーにおいて、重合体一次粒子がワックスを含有することを特徴とする静電荷現像用トナーに存する。本発明の別の要旨は、少なくともバインダー樹脂、着色剤、及びワックスを含有する静電荷現像用トナーにおいて、トナーの体積平均粒径が $3 \sim 12 \mu\text{m}$ であり、トナーの断面を観測したときのワックス微粒子の個数平均粒径の半値幅が $0.06 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ、トナー表面から $0.1 \mu\text{m}$ までの深さにおける平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 以上のワックス微粒子の濃度（面積比率）が、 $0.1 \mu\text{m}$ より深い部分におけるワックス微粒子の濃度（面積比率）の $1/10$ 以下であることを特徴とする静電荷現像用トナーに存する。

【0008】また、本発明の別の要旨は、少なくとも重合体一次粒子と着色剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体とし、該粒子凝集体に樹脂微粒子を付着又は固着する静電荷現像用トナーの製造方法であって、重合体一次粒子がワックス微粒子の存在下でモノマー混合物のシード乳化重合を行って得たものであることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のトナーは、その構成成分として、ワックス、重合体一次粒子、着色剤、樹脂微粒子を含み、必要に応じて、帯電制御剤、及びその他の添加剤等を含む。そして、本発明のトナーは乳化重合凝集法によって製造される。乳化重合凝集法においては、乳化重合で得られた重合体一次粒子と少なくとも着色剤一次粒子、また、必要に応じて帯電制御剤一次粒子を共凝集して粒子凝集体とし、更に樹脂微粒子を付着または固着することによってトナーを製造する。そして、本発明のトナーは、重合体一次粒子がワックスを含むものである。

【0010】本発明で用いられるワックスは、公知のワックス類の任意のものを使用することができるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ペヘン酸ベヘニル、モンタン酸エス

6

テル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコーン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸により得られる多価アルコールのカルボン酸エステル、または部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。

【0011】これらのワックスの中で定着性を改善するためには、ワックスの融点は 30°C 以上が好ましく、 40°C 以上が更に好ましく、 50°C 以上が特に好ましい。また、 100°C 以下が好ましく、 90°C 以下が更に好ましく、 80°C 以下が特に好ましい。融点が低すぎると定着後にワックスが表面に露出してべたつきを生じやすく、融点が高すぎると低温での定着性が劣る。

【0012】また更に、ワックスの化合物種としては、脂肪族カルボン酸と一価もしくは多価アルコールとから得られるエステル系ワックスが好ましく、エステル系ワックスの中でも炭素数が $20 \sim 100$ のものが更に好ましく、炭素数が $30 \sim 60$ のものが特に好ましい。一価アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルの内、特に好ましい化合物として、ペヘン酸ベヘニルとステアリン酸ステアリルが挙げられる。また、多価アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルの内、特に好ましい化合物としては、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル及びその部分エステル、グリセリンのモンタン酸エステル及びその部分エステルが挙げられる。

【0013】上記ワックスは単独で用いても良く混合して用いても良い。また、トナーを定着する定着温度により、ワックス化合物の融点を適宜選択することができる。定着性を高めるためには、二種以上、好ましくは三種以上のワックスを混合して用いることが有効である。なかでも、三種以上のワックス化合物を併用し、いずれのワックス化合物も、ワックス全体に対して、 60% を超えないように配合することが好ましく、また、いずれのワックス化合物も、ワックス全体に対して、 45% を超えないように配合することが更に好ましく、 40% を超えないように配合することが特に好ましい。

【0014】併用するワックス化合物のうち、少なくとも1種は、上述の1価または多価アルコールのカルボン酸エステルであることが好ましい。また、最も含有割合の大きいワックス化合物が1価または多価アルコールのアルカン酸エステルであることが更に好ましく、アルカン酸のアルキルエステルであるのが特に好ましい。最も含有割合の大きいワックス化合物がアルカン酸のアルキルエステルである場合、2番目に配合量の大きいワックス化合物は、別種のアルカン酸アルキルエステルであるか、または多価アルコールのアルカン酸エステルである

(5)

7

ことが好ましい。

【0015】また、併用するワックス化合物の種類は、4種以上が好ましく、5種以上が更に好ましい。また、併用するワックス化合物の種類の上限は特に制限はないが、製造上、50種以下であることが好ましい。また、少なくとも3種のワックス化合物の内、配合量の多い2種のワックス化合物の合計が、ワックス全体に対して、88%以下であることが好ましく、85%以下であることが更に好ましく、80%以下であることが特に好ましい。

【0016】また、最も配合量の多いワックス化合物の融点が40℃以上のものが好ましく、50℃以上のものが更に好ましい。また、90℃以下のものが好ましく、80℃以下のものが更に好ましい。また、配合量の多い2種のワックス化合物の融点が、いずれも40℃以上90℃以下であるのが特に好ましい。本発明のトナーは後述する如く、トナー中にワックス微粒子が比較的均一に分布した構造を有しており、融解の開始から終了までの温度幅が比較的広いワックス成分である方が、即ち、混合物であって且つ純度が低い方が、定着温度が変化しても定着時にトナーからのワックスの排出が良好であり、従って、定着性が良好であるものと推定している。

【0017】本発明で用いるワックス微粒子は、上記ワックスを公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくともひとつの乳化剤の存在下で乳化して得られる。これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。また、本発明においては、ワックスの融点以上の温度で乳化するのが、好ましい。ワックスの融点以上であれば、ワックスが融解して水中で液滴となりほぼ球形のワックス微粒子の分散液を得ることができる。

【0018】カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、等があげられる。また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。

【0019】さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートエーテル、モノデカノイルショ糖、等があげられる。

【0020】これらの界面活性剤の内、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。ワックス微粒子の平均粒径は、0.01μm～3μmが好まし

8

く、さらに好ましくは0.1～2μm、特に0.3～1.5μmのものが好適に用いられる。なお、平均粒径は、例えばホリバ社製LA-500を用いて測定することができる。ワックスエマルジョンの平均粒径が3μmよりも大きい場合にはシード重合して得られる重合体粒子の平均粒径が大きくなりすぎるために、高解像度を要求される小粒径トナーの製造用途には不適當である。また、エマルジョンの平均粒径が0.01μmよりも小さい場合には、分散液を作製するのが困難である。

10 【0021】次に本発明に用いられる重合体一次粒子について説明する。本発明の特徴の一つは、重合体一次粒子がワックスを含むことである。重合体一次粒子がワックスを含む構造を有する限り、その作成方法は特に限定されず、ワックス微粒子をシードとしてモノマー混合物をシード乳化重合する方法、モノマーにワックスを溶解しておき、それを乳化重合する方法等によって得られる。

20 【0022】以下に、本発明の好ましい実施態様である、ワックス微粒子をシードとした乳化重合によって得られる重合体一次粒子について説明する。シード乳化重合をするにあたっては、逐次、プレンステッド酸性基（以下、単に酸性基と称することがある）を有するモノマーもしくはプレンステッド塩基性基（以下、単に塩基性基と称することがある）を有するモノマー、及び、プレンステッド酸性基又はプレンステッド塩基性基をいずれも有さないモノマー（以下、その他のモノマーと称することがある）とを添加する事により、ワックス微粒子を含有するエマルジョン内で重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えても良いし、予め複数のモノマー混合しておいて添加しても良い。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や乳化剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。乳化剤としては、前記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

30 【0023】シード乳化重合を進行するにあたっては、乳化剤（上述の界面活性剤）を一定量ワックス微粒子を含有するエマルジョンに添加してもかまわない。また重合開始剤の添加時期は、モノマー添加前、モノマーと同時に添加、モノマー添加後のいずれでも良く、またこれらの添加方法の組み合わせであっても構わない。本発明で用いられるプレンステッド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、ビニルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有するモノマー等があげられる。

50 【0024】また、プレンステッド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリド

(6)

9

ン、等の窒素含有複素環含有モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0025】また、これら酸性基を有するモノマー及び塩基性基を有するモノマーは、それぞれ対イオンを伴って塩として存在していても良い。このような、ブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有するモノマーの重合体一次粒子を構成するモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.5重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、また、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。

【0026】その他のコモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ニルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル、等の(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、*N*-プロピルアクリルアミド、*N*、*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジプロピルアクリルアミド、*N*、*N*-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミドを挙げることができる。この中で、特にスチレン、ブチルアクリレート、等が特に好ましい。

【0027】また、重合体一次粒子に用いられる樹脂は、架橋されているものが好ましい。架橋は、少なくとも2つの官能基を有するモノマー(多官能性モノマー)を配合することによってなされる。重合体一次粒子に架橋樹脂を用いる場合、上述のモノマーと共用される架橋剤としては、ラジカル重合性を有する多官能性モノマーが用いられ、例えばジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに有するモノマー、例えばグリンジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることが可能である。

【0028】このような、多官能性モノマーのモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.005重量%以上、更に好ましくは0.01重量%以上、特に好ましくは0.05重量%以上であり、また、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。これらのモノマーは単独、または

10

混合して用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が40~80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が80℃を越えると定着温度が高くなりすぎたり、OHP透明性の悪化が問題となることがあり、一方重合体のガラス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性が悪くなる場合がある。

【0029】本発明において、乳化重合を行う際の重合開始剤としては、公知の水溶性重合開始剤を用いることができる。具体的には例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4,4'-アゾビスシアノ吉草酸、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

【0030】本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロブロモメタン、等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、モノマー100重量部に対して通常0~5重量部の範囲で用いられる。

【0031】以上の様にして得られる重合体一次粒子は、実質的にワックスを包含した形の重合体粒子であるが、そのモルフォロジーとしては、コアシェル型、相分離型、オクルージョン型、等いずれの形態をとっていてもよく、またこれらの形態の混合物であってもよい。特に好ましいのはコアシェル型である。重合体一次粒子の体積平均粒径は、通常0.02 μ m~3 μ mの範囲であり、好ましくは0.05 μ m~3 μ m、更に好ましくは0.1 μ m~2 μ mであり、特に好ましくは0.1 μ m~1 μ mである。なお、平均粒径は、例えばUPAを用いて測定することができる。粒径が0.02 μ mより小さくなると凝集速度の制御が困難となり好ましくない。また、3 μ mより大きいと凝集して得られるトナー粒径が大きくなりすぎるため、トナーとして高解像度を要求される用途には不適當である。

【0032】本発明においては重合体一次粒子を凝集して粒子凝集体とし、これに樹脂微粒子(樹脂微粒子については後述する)を付着または固着させてトナーを得るが、トナーの製造条件によって、トナー中の一次粒子が観測できる場合と、一次粒子が融合して、元の一次粒子が観測できない場合がある。本発明の好ましい実施態様

(7)

11

では、重合体一次粒子と樹脂微粒子とが融着して、それらの境界が不明確であるか境界が認められない形状のものである。

【0033】また、別の好ましい実施態様では、重合体一次粒子または、粒子凝集体を被覆する樹脂微粒子のいずれか又は両方に架橋樹脂を用い、テトラヒドロフラン不溶分を有するものである。重合体一次粒子の製造に用いるワックス微粒子として小粒径のものをを用いた場合等で、トナー中のワックス含有量を高めたい場合には、重合体一次粒子を凝集する際に、別のワックス微粒子を共凝集させることもできる。しかしながら、トナー中のワックス微粒子の分散性を考慮すると、ワックスは実質的に全て重合体一次粒子に内包させて用いるのが好ましい。

【0034】本発明では、重合体一次粒子を得る際に着色剤微粒子をワックス微粒子と同時に乳化重合のシードとして用いたり、着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたりしても構わないが、重合体一次粒子と同時に着色剤微粒子を凝集させて粒子凝集体を形成し、トナー芯材とすることが好ましい。この時、ワックスを含んだ重合体一次粒子を用いるが、必要に応じて2種類以上の重合体一次粒子を用いても良い。また、ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。

【0035】重合体一次粒子に架橋樹脂を用いる場合、重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分は、15重量%以上が好ましく、20重量%以上が更に好ましく、25重量%以上が特に好ましい。また、70%重量以下が好ましい。テトラヒドロフラン不溶分が上記範囲であれば、耐オフセット性とOHP透明性が優れる傾向にある。

【0036】重合体一次粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の分子量ピーク(Mp)は、30,000以上が好ましく、40,000以上が更に好ましい。また、150,000以下が好ましく、100,000以下が更に好ましい。特に、架橋樹脂を用いる場合には、分子量ピークは100,000以下が好ましく、60,000以下が更に好ましい。

【0037】分子量ピークが上記範囲よりも著しく小さい場合には高温側のオフセット性が悪くなり、上記範囲より著しく大きい場合には、低温側のオフセット性が悪くなる傾向にある。また、重合体一次粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量

(Mw)は、30,000以上が好ましく、80,000以上が更に好ましい。また、500,000以下が好ましく、300,000以下が更に好まし。

【0038】次に本発明に用いられる着色剤について説明する。着色剤の具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシ

12

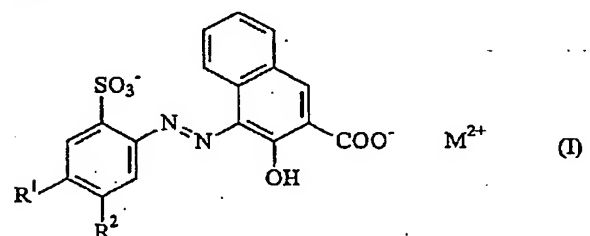
アニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して3~20重量部となるように用いられる。なお、本発明において、「バインダー樹脂」とは、重合体一次粒子を構成する樹脂成分と樹脂微粒子を構成する樹脂成分とを併せたものを意味する。

【0039】本発明において、粒子凝集体(トナー芯材)を得る好ましい実施態様としては、上述の重合体一次粒子と着色剤一次粒子を共凝集させて粒子凝集体を得るものである。着色剤一次粒子としては、実質的に水に不溶である有機染料を乳化剤の存在下で水中に乳化させエマルジョンの状態で用いるのが好ましく、この場合の着色剤一次粒子の体積平均粒径としては、0.01~3μmが好ましい。

【0040】特に、マゼンタ着色剤として下記一般式(I)または(II)で表される着色剤化合物を含む場合に、本発明の構成のトナーとの組み合わせが有効である。即ち、一般式(I)で表される着色剤化合物は、着色剤一次粒子分散液が良好に作成できるため、トナーの色相が良好となる。また、一般式(II)で表される化合物は、正帯電し易い化合物であるので、負帯電トナー用に用いる場合は、着色剤を含有する粒子凝集体(トナー芯材)を樹脂微粒子によって被覆することによって、着色剤がトナー表面に現れず、負帯電性をもたせることができる。そして、式(I)又は(II)で表される化合物は、乳化重合凝集法によるトナーに含有させた場合にマゼンタの色調も良いので、本発明のトナーの着色剤として用いることが特に有利である。

【0041】

【化3】



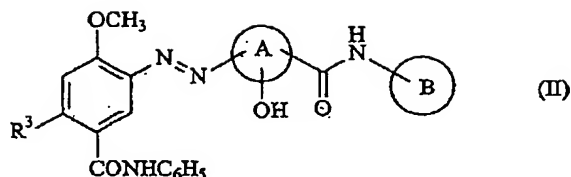
【0042】(一般式(I)中、R¹、R²は各々独立して水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を表し、R¹又はR²の少なくとも1つがハロゲン原子である。また、MはBa、Sr、Mn、Ca、Mgのいずれかを表す。)

(8)

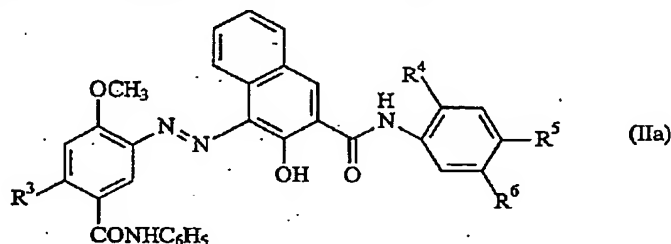
13

【0043】

【化4】



【0044】（一般式（I I）中、A、Bは置換基を有していても良い芳香族環を表す。R³は水素原子、ハロ * 10



【0046】（一般式（I I a）中、R³~R⁶は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~5の炭化水素基、炭素数1~5のアルコキシ基、窒素原子上が置換されていても良いアミノスルホニル基、又は窒素原子上が置換されていても良いアミノカルボニル基を表す。）

一般式（I I a）において、窒素原子上が置換されていても良いアミノスルホニル基、又は窒素原子上が置換されていても良いアミノカルボニル基における、窒素原子上の置換基としては、具体的にはアルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、ハロアリール基が挙げられる。

【0047】更にまた、R³が水素原子であり、R⁴がメトキシ基であり、R⁵が水素原子であり、R⁶が塩素である化合物が、分光反射特性、重合性単量体中への分散性、着色剤分散液への加工性の点で最も好ましい。次に、本発明に用いられる帯電制御剤について説明する。本発明では、必要に応じてトナー中に帯電制御剤を含有させることができる。含有させる方法として、重合体一次粒子を得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたり、あるいは重合体一次粒子と同時に帯電制御剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体を形成しトナーとしてもよい。しかし、重合体一次粒子を、好ましくは着色剤一次粒子と共に凝集させて粒子凝集体とした後、樹脂微粒子を付着または固着する工程の前、または工程と同時に、または工程の後に帯電制御剤一次粒子を付着又は固着することが好ましい。この場合、帯電制御剤も水中で平均粒径0.01~3 μmのエマルジョン（帯電制御剤一次粒子）として使用することが好ましい。

【0048】帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができ、例えば、正帯

14

*ゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~5の炭化水素基、炭素数1~5のアルコキシ基、窒素原子上が置換されていても良いアミノスルホニル基、又は窒素原子上が置換されていても良いアミノカルボニル基を表す。）一般式（I I）中、A、Bはそれぞれ、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましい。また、一般式（I I）で表される化合物の中でも、下記一般式（I I a）で表される化合物が更に好ましい。

【0045】

【化5】

電性として4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の金属物質が挙げられ、負帯電性として金属キレート類、有機酸の金属塩、含金属染料、ニグロシン染料、アミド基含有化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物及びそれらの金属塩、ウレタン結合含有化合物、酸性もしくは電子吸引性の有機物質が挙げられる。

【0049】また、カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正帯電性としては4級アンモニウム塩化合物が、負帯電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4, 4'-メチレンビス〔2-〔N-（4-クロロフェニル）アミド〕-3-ヒドロキシナフタレン〕等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はバインダー樹脂100重量部に対し0.01~10重量部用い、更に好ましくは0.1~10重量部用いる。

【0050】次に、本発明に用いられる樹脂微粒子について説明する。本発明のトナーの特徴は、上述の粒子凝集体に更に、樹脂微粒子を被覆（付着又は固着）してトナー粒子を形成するものである。樹脂微粒子は、乳化剤（前述の界面活性剤）により水または水を主体とする液中に分散してエマルジョンとして用いる。樹脂微粒子は、乳化重合によって得られたものが好ましい。

【0051】また、樹脂微粒子は実質的にワックスを含まないものが好ましい。なお、実質的にワックスを含まないとは、樹脂微粒子中のワックス含有量が、1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以下であることを意味する。樹脂微粒子が実質的にワックスを含まない場合は、定着機によってト

(9)

15

ナーが定着される前にはトナー表面部にワックス浸出しにくく、装置汚れを防ぐことができ、また、耐ブロッキング性も良好となる。

【0052】樹脂微粒子としては、好ましくは体積平均粒径が $0.02 \sim 3 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であって、前述の重合体一次粒子に用いられるモノマーと同様なモノマーを重合して得られたもの等を用いることができる。また、樹脂微粒子に用いられる樹脂は架橋されているのが好ましい。架橋剤としては、

上述の重合体一次粒子に用いられる多官能性モノマーが使用できる。

【0053】樹脂微粒子に架橋樹脂を用いる場合の架橋度は、テトラヒドロフラン不溶分として通常5重量%以上であり、10重量%以上が好ましく、15重量%以上が更に好ましく、20重量%以上が特に好ましい。また、通常70重量%以下である。上記の好適な範囲のテトラヒドロフラン不溶分とするために、多官能性モノマーの配合率としては、樹脂微粒子に用いられるモノマー混合物中の0.005重量%以上が好ましく、0.01重量%以上が更に好ましく、0.05%以上が特に好ましい。また、5重量%以下が好ましく、3重量%以下が更に好ましく、1重量%以下が特に好ましい。

【0054】樹脂微粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の分子量ピーク(Mp)は、30,000以上が好ましく、40,000以上が更に好ましい。また、150,000以下が好ましく、100,000以下が更に好ましい。特に、架橋樹脂を用いる場合には、分子量ピークは100,000以下が好ましく、60,000以下が更に好ましい。

【0055】また、樹脂微粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量(Mw)は、30,000以上が好ましく、50,000以上が更に好ましい。また、500,000以下が好ましく、300,000以下が更に好ましい。次に、上述の各粒子を凝集する凝集工程について説明する。

【0056】本発明の好ましい態様においては、上述の重合体一次粒子、着色剤一次粒子、及び必要に応じて帯電制御剤微粒子、ワックス微粒子、その他の内添剤を、それぞれ乳化して乳化液とし、これらを共凝集して粒子凝集体とする。凝集を行う各成分のうち、帯電制御剤分散液は、凝集工程の途中で添加しても良く、凝集工程後に添加しても良い。

【0057】ここで、凝集工程においては、1)加熱して凝集を行う方法、2)電解質を加えて凝集を行う方法とがあり、これらを併用しても良い。加熱して凝集を行う場合に、凝集温度としては具体的には、 $5^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の温度範囲(但し、 T_g は重合体一次粒子のガラス転移温度)であり、 $(T_g - 10)^{\circ}\text{C} \sim (T_g - 5)^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。上記温度範囲であれば、電解質を用いることなく好ましいトナー粒径に凝集させることができる。

16

【0058】また、加温して凝集を行う場合、凝集工程に引き続いて熟成工程を行う場合には、凝集工程と熟成工程が連続的に行われその境界は曖昧となる場合があるが、 $(T_g - 20)^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の温度範囲に少なくとも30分間保持する工程があれば、これを凝集工程とみなす。凝集温度は所定の温度で通常少なくとも30分保持することにより所望の粒径のトナー粒子とすることが好ましい。所定の温度までは一定速度で昇温しても良いし、ステップワイズに昇温しても良い。保持時間は、 $(T_g - 20)^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の範囲で30分以上8時間以下が好ましく、1時間以上4時間未満がさらに好ましい。このようにすることによって、小粒径であり、粒度分布のシャープなトナーを得ることができる。

【0059】また、混合分散液に電解質を添加して凝集を行う場合の電解質としては、有機の塩、無機塩のいずれでも良いが、好ましくは1価あるいは2価以上の多価の金属塩が好ましく用いられる。具体的には、 NaCl 、 KCl 、 LiCl 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Li_2SO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CH_3COONa 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等が挙げられる。

【0060】電解質の添加量は、電解質の種類によっても異なるが、通常は混合分散液の固形成分100重量部に対して、0.05~25重量部が用いられる。好ましくは0.1~15重量部、更に好ましくは0.1~10重量部である。電解質添加量が上記範囲より著しく少ない場合には、凝集反応の進行が遅くなり凝集反応後も $1 \mu\text{m}$ 以下の微粉が残ったり、得られた凝集粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下となるなどの問題を生じる傾向にある。また、電解質添加量が上記範囲より著しく多い場合には、急速で制御の困難な凝集となりやすく、得られた凝集粒子の中に $25 \mu\text{m}$ 以上の粗粉が混じったり、凝集体の形状がいびつで不定形の物になるなどの問題を生じる傾向にある。

【0061】また、電解質を加えて凝集を行う場合には、凝集温度は $5^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の温度範囲が好ましい。凝集工程には、通常の攪拌槽が用いられ、形状としては、略円筒状のものあるいは略球状のものが好ましく用いられる。反応槽のが略円筒状の場合、底面の形状は特に制限はないが、通常の略円弧状のものが好ましく用いられる。

【0062】攪拌効率を良好にするためには、混合分散液の体積は、反応槽の体積の $2/3$ 以下が好ましく、 $3/5$ 以下が更に好ましい。また、極端に混合分散液の体積が反応溶液の体積に比べて小さいと、泡立ちが激しく増粘が大きくなり、粗粉粒子が発生しやすく、攪拌翼の形状によっては攪拌されない場合があり、また、生産効率も低下するので、この比率は、 $1/10$ 以上が好ましく、 $1/5$ 以上が更に好ましい。

【0063】凝集工程に用いる攪拌翼としては、従来公

(10)

17

知であり、市販されている各種の形状の攪拌翼を用いることができる。市販の攪拌翼としては、例えば、アンカー翼、フルゾーン翼（神鋼パンテック社製）、サンメラ翼（三菱重工社製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業社製）、H i - F ミキサー翼（綜研化学社製）、ダブルヘリカルリボン翼（神鋼パンテック社製）等の攪拌翼を挙げることができる。また、攪拌槽にはバッフルを設けても良い。

【0064】通常はこれらの攪拌翼の中から、反応液の粘度その他の物性、あるいは反応形態、反応槽の形状及び大きさ等により好適なものを選択し使用されるが、好ましい攪拌翼としては具体的には、ダブルヘリカルリボン翼またはアンカー翼が挙げられ、中でもダブルヘリカルリボン翼が更に好ましい。次に、本発明のトナーの製造方法においては、凝集工程に引き続き、凝集で得られた凝集粒子（トナー粒子）の安定性を増すために $T_g \sim (T_g + 80)^\circ\text{C}$ 、好ましくは $(T_g + 20)^\circ\text{C} \sim (T_g + 80)^\circ\text{C}$ の温度範囲であり、かつ重合体一次粒子の軟化点以下の温度範囲で、凝集した粒子間の融着を起こす熟成工程を加えることが好ましい。熟成工程を加えることにより、トナー粒子の形状も球状に近いものを作ることができ、形状制御も可能になる。この熟成工程は、通常1時間から24時間であり、好ましくは1時間から10時間である。

【0065】この熟成工程は、凝集工程に用いた攪拌槽と同様な攪拌槽を用いて行うことができる。上記の各工程を経ることにより得たトナー粒子は、公知の方法に従って固液分離し、トナー粒子を回収し、次いで、これを必要に応じて、洗浄した後、乾燥する。

【0066】また、本発明のトナーは、必要により流動化剤等の添加剤と共にもちいることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部用いられる。

【0067】さらに、本発明のトナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いることができる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すれば良く、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05～10重量部程度が好適である。

【0068】本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したモノや磁性キャリア等公知のものを用いることができ

18

る。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が利用できる。

【0069】上述の各成分を用いて製造された本発明のトナーにおいて、重合体一次粒子と樹脂微粒子の少なくとも一方が架橋された樹脂を使用することが好ましい。架橋樹脂を使用した場合には、粘弾性が向上すると共に、OHP透明性が確保される。架橋された樹脂を用いた場合テトラヒドロフラン不溶分が高くなり、架橋されていない樹脂を用いた場合には、テトラヒドロフランにはほぼ溶解する。また、着色剤は通常テトラヒドロフランには溶解しない。更に、帯電制御剤はテトラヒドロフランに溶解する場合と溶解しない場合があるが、通常、帯電制御剤は他の成分に対してその使用割合が少ないので、これらを考慮して、本発明のトナーのテトラヒドロフラン不溶分が15～80%に制御されることが好ましい。テトラヒドロフラン不溶分は更に好ましくは20%以上であり、70%以下である。

【0070】また、本発明のトナーは、好ましくは融点30～100℃のワックスを含んでいるが、その含有割合は、トナーのバインダー樹脂（重合体一次粒子を構成する樹脂と、樹脂微粒子を構成する樹脂の合計量）100重量部に対し、1重量部以上が好ましく、5重量部以上が更に好ましく、10重量部以上が特に好ましい。また、40重量部以下が好ましく、35重量部以下が更に好ましく、30重量部以下が特に好ましい。

【0071】また、本発明のトナーを高解像度のプリンターやコピー機に使用する場合、トナーが比較的小粒径であり、粒度分布がシャープである方が、個々のトナー粒子の帯電量が均一になりやすいことから好ましい。本発明のトナーの体積平均粒径は通常3～12 μm であり、好ましくは4～10 μm であり、更に好ましくは5～9 μm であり、特に好ましくは6～8 μm である。また、粒度分布を表す指標として、体積平均粒径 (D_V) と個数平均粒径 (D_N) との比 (D_V/D_N) を用いた場合に、 D_V/D_N の値が1.25以下が好ましく、1.2以下が更に好ましく、1.2以下が特に好ましい。 D_V/D_N の値の最小値は1であり、すべての粒子の径が等しいことを意味し、高解像の画像形成には有利ではあるが、実際的に1となるような粒度分布を得ることは極めて困難であり、従って製造上の観点から D_V/D_N は1.03以上であり、好ましくは1.05以上である。

【0072】更に、微粉（過小粒径トナー）が多すぎると、感光体カブリ、装置内への飛散が多くなり、帯電量分布が悪くなる傾向となり、また、粗粉（過大粒径トナー）が多すぎると、帯電量分布が悪くなる傾向となり高解像度の画像を形成するには不適当である。例えば、トナーの平均体積粒径が7～10 μm である場合、5 μm

(11)

19

以下の粒径のトナーが、トナー全体の10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることが更に好ましい。また15 μ m以上の粒径のトナーが5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下であることが更に好ましい。

【0073】このような、比較的小粒径であり、粒度分布がシャープであるトナーを製造する場合には、本発明の乳化重合凝集法による製造法が、懸濁重合法によるものや、混練・粉碎法によるものに比べて有利である。また、トナーの50%円形度は、0.95以上が好ましく、0.96以上が更に好ましい。50%円形度の最大値は1であり、これはトナーが実質的に真球状であることを意味するが、この様なトナーを得ることは困難であるので、製造上の観点から、好ましくは0.99以下である。

【0074】次に、本発明のトナーのうち、好ましい実施態様について図と共に説明する。本発明のトナーの好ましい第一の態様は、重合体一次粒子(1)の凝集体に、樹脂微粒子(2)を付着又は固着してなり、該重合体一次粒子(1)がワックス(5)を含んでおり、樹脂微粒子が実質的にワックスを内部に包含しないものである。

【0075】この態様では、図1に示す如く、樹脂微粒子(2)を重合体一次粒子(1)の凝集体表面に少なくとも1部に付着または固着させることが好ましい(図1～3においては、重合体一次粒子(1)と樹脂微粒子(2)のみ示してあり、着色剤微粒子、帯電制御剤微粒子、その他の添加剤等は省略してある)。樹脂微粒子の使用量は、極端に少ないと被覆の効果が得られない場合があるので、好ましくは重合体一次粒子の3重量%以上であり、更に好ましくは5重量%以上である。また、使用量が極端に多すぎると、ワックスが最外層を除く表面部位に存在しなくなり、定着時のトナーからのワックスの排出が不良となる場合があるので、好ましくは重合体一次粒子の80重量%以下であり、更に好ましくは40重量%以下であり、特に好ましくは20重量%以下である。

【0076】また、重量比では、粒子凝集体の重量/樹脂微粒子の重量が、1～100が好ましい。粒子凝集体に樹脂微粒子を被覆するに先だって、重合体一次粒子のガラス転移温度(T_g)以上の温度、好ましくは $T_g \sim (T_g + 80)^\circ\text{C}$ で粒子凝集体を融着してもよい。樹脂微粒子を被覆するに先だって粒子凝集体を融着し、その後樹脂粒子を被覆した場合、図2のように、重合体一次粒子を融着して得た粒子(3)の中に、ワックス(5)を含み、粒子(3)に樹脂微粒子(2)を付着又は固着した形態となる。これが、本発明の好ましい第二の形態である。

【0077】図3は、上述した第一又は第二の態様において、重合体一次粒子及び樹脂微粒子を融着した後のト

20

ナーの概念図である。図3の形態のトナーは、図1の形態または、図2の形態のトナーを、重合体一次粒子のガラス転移温度(T_g)以上の温度、好ましくは $T_g \sim (T_g + 80)^\circ\text{C}$ で融着(熟成工程)することにより得られるが、好ましくは、図1の形態のトナーを融着したもの、すなわち、重合体一次粒子を凝集して粒子凝集体とし、これを融着することなく(熟成工程を経ることなく)樹脂微粒子を付着させ、続いて重合体一次粒子と樹脂微粒子の両方を融着させた粒子(4)から形成されたものである。

【0078】図3において、点線は、トナー表面から0.1 μ mの深さを示す。図3に示すとおり、この構造のトナーは、トナー最外部、具体的にはトナー表面から0.1 μ mの深さの範囲内においては、実質的にワックス(5)粒子が存在していない。融着後のトナーでは、元々重合体一次粒子であった部分と樹脂微粒子であった部分の明確な境界は認められないのが普通であり、そして、トナー内部には一定の分布をもってワックス微粒子が存在している。

【0079】ここで、実質的にワックス粒子がトナー最外部に存在しないとは、具体的には体積平均粒径が3～12 μ mであってワックスを含有するトナーの断面を透過型電子顕微鏡(TEM)写真により観察した場合、トナー表面から0.1 μ mまでの深さにおける平均粒径0.01 μ m以上のワックス微粒子の濃度(面積比率)が、0.1 μ mより深い部分におけるワックス微粒子の濃度(面積比率)の1/10以下であることを意味する。

【0080】また、一定の分布をもってワックス微粒子が存在しているとは、トナー断面において観測されるワックス微粒子の個数平均粒径における半値幅が、0.06 μ m以下であることを意味する。半値幅は0.05 μ m以下が好ましい。また、半値幅の理論上の最小値は0であるが、製造上不可能であるので、実際的には半値幅は0.01 μ m以上である。

【0081】図4は、実施例1で製造したトナーの断面のTEM写真を示した図である。この写真は、泡の形状の支持体上に切断したトナーを置いて観察したものであり、黒い固まりがトナーであり、トナー中の白色部及び淡色部(図では見えない)の固まりがワックスである。トナーの断面を観測した場合に、ワックス微粒子はその中心を通る面で切断されるとは限らず、むしろ中心をはずれた面で切断されることが確率的に多い。従って、トナー断面において観測されるワックス微粒子(面状に観測される)から求めた粒径の値は、実際にトナー中に存在している粒径よりも小さいものとなる。また、トナー粒子を切断する際に力が加わるので、略球形のトナーを切断した場合でも、切断面は円形とはならず崩れた楕円形となるのが通常であり、トナーに含まれるワックス微粒子の断面も崩れた形となる。

【0082】図5は、実施例2で製造したトナーの断面のTEM写真を示した図である。この写真は、泡の形状の支持体上に切断したトナーを置いて観察したものであり、黒い固まりがトナーであり、トナー中の白色部及び淡色部(図では見えない)の固まりがワックスである。トナーの断面を観測した場合に、ワックス微粒子はその中心を通る面で切断されるとは限らず、むしろ中心をはずれた面で切断されることが確率的に多い。従って、トナー断面において観測されるワックス微粒子(面状に観測される)から求めた粒径の値は、実際にトナー中に存在している粒径よりも小さいものとなる。また、トナー粒子を切断する際に力が加わるので、略球形のトナーを切断した場合でも、切断面は円形とはならず崩れた楕円形となるのが通常であり、トナーに含まれるワックス微粒子の断面も崩れた形となる。

(12)

21

【0082】トナー断面において観測されるワックス微粒子の個数平均粒径は、通常20nm以上であり、30nm以上が好ましく、50nm以上が更に好ましい。また、通常150nm以下であり、100nm以下が好ましい。本発明において、ワックス微粒子は、重合体一次粒子のシードとして用いられ、従って、ワックスは樹脂に内包化されているので、トナーの製造工程中で粒子凝集体を融着した場合であっても、ワックス微粒子は、重合体一次粒子あるいは樹脂微粒子中に存在した粒径をほぼ維持するものと考えられる。一方、ワックス微粒子を、重合体一次粒子と共凝集した場合には、共凝集の過程でワックス微粒子同士が先に融合する場合があるので、当初のワックス微粒子の粒径のものから、ワックス同士の融合を繰り返すことによってできた、かなり大きな粒径のワックスができることとなる。従って、トナー断面において観測されるワックス微粒子の個数平均粒径の分布は、シード重合で得られた重合体一次粒子を凝集する場合よりも、ワックス微粒子と重合体一次粒子と共凝集した場合の方が広がる。

【0083】本発明のトナーの内部においては、粒径の小さなワックス微粒子が多数分布している。このような構造は、定着時にトナー表面から一様にワックスの排出が行われると考えられ、離型性に優れる。しかも、定着前にはワックスの排出が抑制されることから、耐ブロッキング性に優れ、装置汚れ等の問題も生じにくい。本発明の別の好ましい実施態様は、本発明のトナーは、重合体一次粒子と樹脂微粒子の少なくとも一方が架橋された樹脂を使用するものである。更に、重合体一次粒子と樹脂微粒子が共に架橋された樹脂を使用するのが好ましい。

【0084】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、平均粒径、粒度分布、重量平均分子量、ガラス転移点(T_g)、50%円形度、定着温度幅、OHP透過性、帯電量、耐ブロッキング性及びテトラヒドロフラン不溶分は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0085】体積平均粒径、個数平均粒径、5μm以下及び15μm以上のトナー粒子の割合：ホリバ社製LA-500、日機装社製マイグロトラックUPA(ultraparticle analyzer)、コールター社製コールターカウンターマルチサイザーII型(以下、コールターカウンターと略す。)により測定した。

【0086】重量平均分子量(M_w)：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した(装置：東ソー社製GPC装置HLC-8020、カラム：ポリマーラボラトリー社製PL-gel Mixed-B 10μ、溶媒：THF、試料濃度：0.1重量%、検量線：標準ポリスチレン)ガラス転移温度(T_g)：パーキンエルマー社製DSC

22

7により測定した。30℃から100℃まで7分で昇温し、100℃から-20℃まで急冷し、-20℃から100℃まで12分で昇温し、2回目の昇温時に観察されたT_gの値を用いた。

【0087】50%円形度：フロー式粒子像分析装置(シスメックス社製「FPIA-2000」)にてトナーを測定し、下記式より求められた値の50%における累積粒度値に相当する円形度を用いた。

【0088】

10 【数1】円形度=粒子投影面積と同じ面積の円の周長/粒子投影像の周長

定着温度幅：未定着のトナー像を担持した記録紙を用意し、加熱ローラの表面温度を100℃から220℃まで変化させ、定着ニップ部に搬送し、排出された時の定着状態を観察した。定着時に加熱ローラにトナーのオフセットが生じず、定着後の記録紙上のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着温度領域とした。

【0089】定着機の加熱ローラは、芯金としてアルミニウム、弾性体層としてJIS-A規格によるゴム硬度3°のジメチル系の低温加硫型シリコンゴム1.5mm厚、離型層としてPFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)50μm厚が用いられており、直径は30mm、日本ゴム協会規格SRIS 0101に準拠して測定される定着ローラ表面のゴム硬度は80である。シリコンオイルの塗布なしで、ニップ幅は4mmで評価した。定着速度は120mm/S又は30mm/Sで実施した。

【0090】なお、評価範囲が100℃から220℃(但し、比較例10は100℃から200℃)であるため、定着温度の上限が220℃と記載のものについては、定着温度の真の上限はさらに高い可能性がある。

30 OHP透過性：上記定着ローラを用い、OHPシート状の未定着のトナー像を、シリコンオイルの塗布なし、定着速度30mm/S、180℃の条件で定着させ、分光光度計(日立製作所社製U-3210)で、400nm~700nmの波長範囲で透過率を測定し、最も透過率の高かった波長における透過率(最大透過率(%))と最も透過率の低かった波長における透過率(最小透過率(%))の差(最大透過率-最小透過率)を値として用いた。

【0091】帯電量：トナーを非磁性1成分の現像槽(カシオ社製ColorPagePreston4現像槽、記載のある場合は九州松下社製Phaser550現像槽)に投入し、ローラを一定数回転させた後、ローラ上のトナーを吸引し、帯電量(東芝ケミカル製ブローオフにて測定)と吸引したトナー重量から単位重量あたりの帯電量を求めた。

【0092】耐ブロッキング性：現像用トナー10gを円筒形の容器に入れ、20gの荷重をのせ、50℃の環境下に5時間放置した後トナーを容器から取り出し、上

50

(13)

23

から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

【0093】

【表1】

○：凝集なし

△：凝集しているが軽い荷重で崩れる

×：凝集していて荷重をかけても崩れない

【0094】テトラヒドロフラン（THF）不溶分：トナー、重合体一次粒子、樹脂微粒子のテトラヒドロフラン不溶分の測定は、試料1gをテトラヒドロフラン100gに加え25℃で24時間静置溶解し、セライト10gを用いて濾過し、濾液の溶媒を留去してテトラヒドロフラン可溶分を定量し、1gから差し引いてテトラヒドロフラン不溶分を算出した。

【実施例1】

（ワックス分散液-1）脱塩水68.33部、ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル混合物（ユニスターM-2222SL、日本油脂社製）とステアリン酸ステアリルを主体とするエステル混合物（ユニスターM9676、日本油脂社製）7：3の混合物30部、ドデシルベ*

【モノマー類】		20
スチレン		79部（5530g）
アクリル酸ブチル		21部
アクリル酸		3部
オクタンチオール	0.38部	
2-メルカプトエタノール	0.01部	
ヘキサンジオールジアクリレート	0.9部	
【乳化剤水溶液】		
15%ネオゲンSC水溶液		1部
脱塩水		25部
【開始剤水溶液】		30
8%過酸化水素水溶液		9部
8%アスコルビン酸水溶液		9部

【0097】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は119,000、UPAで測定した平均粒子径は189nm、Tgは57℃、THF不溶分は52重量%であった。

（樹脂微粒子分散液-1）攪拌装置（3枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積60リットル、内径400mm）に15%ネオゲンSC水溶液5部、脱塩水372部を仕込み、※

【モノマー類】		
スチレン		88部（6160g）
アクリル酸ブチル		12部
アクリル酸		2部
プロモトリクロロメタン	0.5部	
2-メルカプトエタノール	0.01部	
ヘキサンジオールジアクリレート	0.4部	
【乳化剤水溶液】		
15%ネオゲンSC水溶液		2.5部

24

*ンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオゲンSC、第一工業製薬社製、有効成分66%）1.67部を混合し、90℃にて高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は340nmであった。

（重合体一次粒子分散液-1）攪拌装置（3枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積60リットル、内径400mm）に28部のワックス分散液-1、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水393部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0095】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0096】

【表2】

※窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0098】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0099】

【表3】

(14)

25

脱塩水

[開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液

8%アスコルビン酸水溶液

【0100】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は54,000、UPAで測定した平均粒子径は83nm、T_gは85℃、THF不溶分は15重量%であった。

(着色剤微粒子分散液-1) ピグメントブルー15:3の水分散液(E-P-700 Blue GA、大日精化製、固形分35%)を用いた。

【0101】UPAで測定した平均粒径は150nmで*

重合体一次粒子分散液-1

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

帯電制御剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0103】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.6部)。その後攪拌しながら20分かけて51℃に昇温して1時間保持し、さらに6分かけて58℃に昇温して1時間保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.07部)の順に添加し、10分かけて60℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3部)を添加してから35分かけて95℃に昇温して3.5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー-1)を得た。

【0104】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-1)を得た。

(トナーの評価-1) 現像用トナーのコールターカウンターによる体積平均粒径は7.2μm、体積粒径の5μm以下の割合は3.5%、15μm以上の割合は0.5%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.12であった。

【0105】50%円形度は0.97であった。現像用トナー-1の定着性は、定着速度120mm/Sでは170~220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは130~220℃で定着した。OHP透過性は70%だった。トナー-1の帯電量は-7μC/g、現像用トナー-1の帯電量は-15μC/gだった。耐ブロッキング性は○だった。

【0106】また、トナーを厚さ80nmに切り出し、

26

24部

9部

9部

*あった。

(帯電制御剤微粒子分散液-1) 4,4'-メチレンビス[2-[N-(4-クロロフェニル)アミド]-3-ヒドロキシナフタレン]20部、アルキルナフタレンスルホン酸塩4部、脱塩水76部をサンドグライNDERミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は200nmであった。

【0102】(現像用トナーの製造-1)

【表4】

104部(71g:固形分として)

6部(固形分として)

6.7部(固形分として)

2部(固形分として)

0.5部(固形分として)

16000倍のTEM写真により解析したところ、ワックス粒子の分散状態は、個数平均粒径92nm、個数平均粒径の半値幅は43nm、トナー表面から0.1μmまでの深さの範囲での半径0.01μm以上のワックス微粒子の存在比率は0%、それ以外の部分は4.5%であった。

【0107】TEM写真の様子を図4で示す。また、トナー断面において観察されたワックス微粒子の個数平均粒径の分布を表すグラフを粒径0~1.5μmの範囲、粒径0~0.5μmの範囲それぞれについて図6、図7に示す。

【実施例2】

(ワックス分散液-2) ワックス分散液-1と同様に作製したものを用いた。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は340nmであった。

(重合体一次粒子分散液-2) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)にワックス分散液-228部、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水393部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0108】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0109】

【表5】

[モノマー類]

スチレン

79部

アクリル酸ブチル

21部

アクリル酸

3部

(15)

27

プロモトリクロロメタン 0.45部
2-メルカプトエタノール 0.01部
ヘキサジオールジアクリレート 0.9部

[乳化剤水溶液]

15%ネオゲンSC水溶液 1部
脱塩水 25部

[開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液 9部
8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0110】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は*

重合体一次粒子分散液-2	105部 (固形分として)
樹脂微粒子分散液-1	5部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液-2	6.7部 (固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-1	2部 (固形分として)

【0112】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器 (容積1リットル、バッフル付きアンカー翼) に重合体一次粒子分散液と着色剤微粒子分散液を仕込み、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.6部) を滴下した。その後攪拌しながら25分かけて51℃に昇温して1時間保持し、さらに8分かけて59℃に昇温して40分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加し、15分かけて61℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3.8部) を添加してから30分かけて96℃に昇温して4時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー (トナー-2) を得た。

【0113】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー (現像用トナー-2) を得た。

トナーの評価-2

現像用トナー-2のコルターカウンターによる体積平均粒径は7.5μm、体積粒径の5μm以下の割合は1.6%、15μm以上の割合は0.7%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.14であった。50%円形度は0.96であった。

重合体一次粒子分散液-1	104部 (固形分として)
樹脂微粒子分散液-1	6部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液-3	6.7部 (固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-1	2部 (固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.65部 (固形分として)

【0118】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器 (容積1リットル、バッフル付きアンカー翼) に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液 (固形分と

28

*148,000、UPAで測定した平均粒子径は207nm、Tgは55℃、THF不溶分は60重量%であった。

(着色剤微粒子分散液-2) 20部のピグメントイエロー74、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル7部、脱塩水73部をサンドグライNDERミルにて分散し、着色剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は211nmであった。

【0111】 (現像用トナーの製造-2)

【表6】

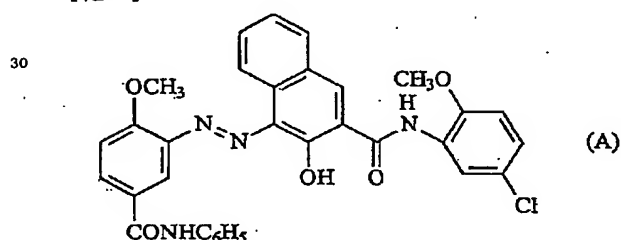
※【0114】現像用トナー-2の定着性は、定着速度120mm/Sでは150~220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは130~220℃で定着した。トナー-2の帯電量は-4μC/g、現像用トナー-2の帯電量は-3μC/gだった。

[実施例3]

(着色剤微粒子分散液-3) ピグメントレッド238 (下記式(A)の化合物) 20部、アルキルベンゼンスルホン酸塩2.5部、脱塩水77.5部をサンドグライNDERミルにて分散し、着色剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は181nmであった。

【0115】

【化6】



【0116】 (現像用トナーの製造-3)

【0117】

【表7】

※

して0.8部) を滴下した。その後攪拌しながら15分かけて51℃に昇温して1時間保持し、さらに6分かけて59℃に昇温して20分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.09部) の順に添加し、59℃で20分保持した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分とし

(16)

29

て3.7部)を添加してから25分かけて95℃に昇温して、さらに15%ネオゲンSC水溶液(固形分として0.7部)を添加して、3.5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー3)を得た。

【0119】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー3)を得た。

(トナーの評価-3) 現像用トナーのコルターカウンターによる体積平均粒径は7.8 μ m、体積粒径の5 μ m以下の割合は2.1%、15 μ m以上の割合は2.1%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.15であった。50%円形度は0.97であった。

【0120】現像用トナー3の定着性は、定着速度120mm/Sでは160~220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは120~220℃で定着した。トナー3の帯電量は-17 μ C/g、現像用トナー3の帯電量は-17 μ C/gだった。

【実施例4】

(ワックス分散液-4) 脱塩水68.33部、ペンタエ*20

【モノマー類】

スチレン	79部(237g)
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
オクタンチオール	0.38部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.9部

【乳化剤水溶液】

15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部

【開始剤水溶液】

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

【0123】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は139,000、UPAで測定した平均粒子径は201nm、Tgは不明瞭、THF不溶分は53重量%であった。

(樹脂微粒子分散液-4) 攪拌装置(3枚後退翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積2リットル、内径120mm)に15%ネオゲンSC水溶液6部、脱塩水372部を仕込 ※

(モノマー類)

スチレン	88部(308g)
アクリル酸ブチル	12部
アクリル酸	2部
プロモトリクロロメタン	0.5部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.4部

(乳化剤水溶液)

*リスリトールのステアリン酸エステルを主体とするエステル混合物(ユニスターH476、日本油脂製)30部、ネオゲンSC1.67部を混合し、90℃で高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は350nmであった。

(重合体一次粒子分散液-4) 攪拌装置(フルゾーン翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積2リットル、内径120mm)にワックス分散液-4 35部、脱塩水3977部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0121】その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0122】

【表8】

※み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0124】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0125】

【表9】

(17)

31

15%ネオゲンSC水溶液
脱塩水
(開始剤水溶液)

8%過酸化水素水溶液
8%アスコルビン酸水溶液

【0126】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は57,000、UPAで測定した平均粒子径は56nm、Tgは84℃、THF不溶分は10重量%であつ *

重合体一次粒子分散液-4
樹脂微粒子分散液-4
着色剤微粒子分散液-1
帯電制御剤微粒子分散液-1
15%ネオゲンSC水溶液

【0128】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.53部)を滴下した。その後攪拌しながら25分かけて50℃に昇温して1時間保持し、さらに35分かけて63℃に昇温して20分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.07部)の順に添加し、10分かけて65℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3部)を添加してから30分かけて96℃に昇温して5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー-4)を得た。

【0129】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-4)を得た。

(トナーの評価-4) 現像用トナー-4のコールターカウンタによる体積平均粒径は7.9μm、体積粒径の5μm以下の割合は2%、15μm以上の割合は1.5%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.20であった。50%円形度は0.95であった。

【0130】現像用トナー-4の定着性は、定着速度120mm/Sでは170~220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは130~220℃で定着した。OHP透過性は70%だった。トナー-4の帯電量は-9μC/g、現像用トナー-4の帯電量は-15μC/gだった。耐ブロッキング性は○だった。

【実施例5】

(ワックス分散液-5) 脱塩水68.33部、ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル混合物(ユニスターM-2222SL、日本油脂製)とポリエステルワックス(Mw約1000)の7:3の混合物30部、ネオゲンSC 1.67部を混合し、90℃で高圧剪断をかけ乳

32

3部
23部

9部
9部

*た。

【0127】(現像用トナーの製造-4)

【表10】

105部(71g:固形分として)
5部(固形分として)
6.7部(固形分として)
2部(固形分として)
0.5部(固形分として)

化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は490nmであった。

(重合体一次粒子分散液-5) 攪拌装置(フルゾーン翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積2リットル、内径120mm)に28部のワックス分散液-5、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水39.3部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0131】その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0132】

【表11】

(モノマー類)

スチレン 7.9部
アクリル酸ブチル 2.1部
アクリル酸 3部
プロモトリクロロメタン 0.5部
2-メルカプトエタノール 0.01部
ヘキサジオールジアクリレート 0.9部

(乳化剤水溶液)

15%ネオゲンSC水溶液 1部
脱塩水 25部
(開始剤水溶液)
8%過酸化水素水溶液 9部
8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0133】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は117,000、UPAで測定した平均粒子径は201nm、Tgは53℃、THF不溶分は41重量%であった。(現像用トナーの製造-5)

【0134】

【表12】

(18)

33

重合体一次粒子分散液－5
樹脂微粒子分散液－4
着色剤微粒子分散液－1
帯電制御剤微粒子分散液－1
15%ネオゲンSC水溶液

【0135】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器（容積1リットル、バッフル付きアンカー翼）に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した（固形分として0.52部）。その後攪拌しながら20分かけて50℃に昇温して1時間保持し、さらに40分かけて66℃に昇温して10分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.08部）の順に添加し、10分かけて68℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液（固形分として3部）を添加してから20分かけて96℃に昇温して4.5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー（トナー－5）を得た。

【0136】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー（現像用トナー－5）を得た。

（トナーの評価－5）現像用トナーのコールドカウンタによる体積平均粒径は8.2 μ m、体積粒径の5 μ m以下の割合は0.7%、15 μ m以上の割合は1.6%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.14であった。50%円形度は0.95であった。

【0137】現像用トナー－5の定着性は、定着速度120mm/Sでは170～220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは120～200℃で定着した。トナー－5の帯電量は－3.5 μ C/g、現像用トナー－5の帯電量は－21 μ C/gだった。

【実施例6】

（ワックス分散液－6）脱塩水68.33部、ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル混合物（ユニスターM-2222SL、日本油脂製）30部、ネオゲンSC 1.67部を混合し、90℃にて高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス分散液を得た。LA-500で測定した平均粒径は340nmであった。

（重合体一次粒子分散液－6）攪拌装置（3枚後退翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積3リットル、内径150mm）にワックス分散液－635部、脱塩水396部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0138】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を

34

104部（固形分として）
6部（固形分として）
6.7部（固形分として）
2部（固形分として）
0.5部（固形分として）

重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0139】

【表13】

10 （モノマー類）

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
オクタンチオール	0.38部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサジオールジアクリレート	0.7部

【乳化剤水溶液】

15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部

20 【開始剤水溶液】

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

【0140】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は127,000、UPAで測定した平均粒径は201nm、Tgは55℃、THF不溶分は38重量%であった。

（樹脂微粒子分散液－6）攪拌装置（3枚後退翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積2l、内径120mm）に15%ネオゲンSC水溶液4.3部、脱塩水376部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0141】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0142】

【表14】

（モノマー類）

スチレン	88部
アクリル酸ブチル	12部
アクリル酸	3部
プロモトリクロロメタン	0.5部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ジビニルベンゼン	0.4部

（乳化剤水溶液）

15%ネオゲンSC水溶液	2.2部
脱塩水	24部

50

(19)

35

(開始剤水溶液)

8%過酸化水素水溶液 9部

8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0143】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は111,000、UPAで測定した平均粒子径は121 nm、T_gは86℃、THF不溶分は20重量%であった。

(着色剤微粒子分散液-6) ピグメントレッド48:2 (下記式(B)の化合物) 20部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル4部、脱塩水76部をサンドグラインダーミルにて分散し、着色剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は201 nmであつ *

重合体一次粒子分散液-6	99部 (固形分として)
樹脂微粒子分散液-6	11部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液-6	6.7部 (固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-1	2部 (固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.27部 (固形分として)

【0146】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を添加した(固形分として0.52部)。その後攪拌しながら30分かけて55℃に昇温して1時間保持し、さらに20分かけて61℃に昇温して15分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.08部)の順に添加し、10分かけて63℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3部)を添加してから30分かけて96℃に昇温して1時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー-6)を得た。

【0147】このトナー100部に対し、疎水性の表面※

重合体一次粒子分散液-6	110部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液-6	6.7部 (固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-1	2部 (固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.5部 (固形分として)

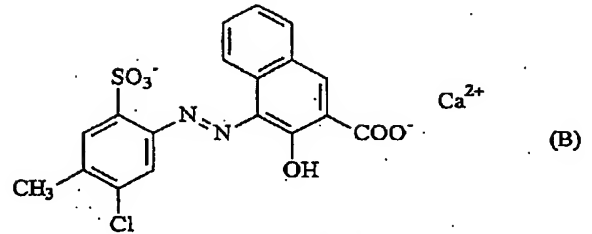
【0150】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.6部)。その後攪拌しながら30分かけて55℃に昇温して1時間保持し、さらに20分かけて62℃に昇温して10分保持した。帯電制御剤微粒子分散液を添加し、62℃で30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3部)を添加してから

36

*た。

【0144】

【化7】



【0145】(現像用トナーの製造-6)

【表15】

※処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-6)を得た。

(トナーの評価-6) 現像用トナー-6のコルターカウンタによる体積平均粒径は7.8 μm、体積粒径の5 μm以下の割合は1.3%、15 μm以上の割合は2.8%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.15であった。50%円形度は0.98であった。

【0148】現像用トナー-6の定着性は、定着速度120 mm/Sでは160~210℃で定着し、定着速度30 mm/Sでは120~190℃で定着した。トナー-6の帯電量は-15 μC/g、現像用トナー-6の帯電量は-28 μC/gだった。

【比較例7】(樹脂微粒子による被覆を行わない例)(現像用トナーの製造-7)

【0149】

【表16】

35分かけて96℃に昇温して1.5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー-7)を得た。

【0151】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-7)を得た。

(トナーの評価-7) 現像用トナー-7のコルターカウンタによる体積平均粒径は7.3 μm、体積粒径の5 μm以下の割合は3.1%、15 μm以上の割合は0.5%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.14であった。50%円形度は0.98であった。

(20)

37

【0152】現像用トナー7の定着性は、定着速度120mm/Sでは150～220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは110～180℃で定着した。トナー7の帯電量は $-3\mu\text{C/g}$ 、現像用トナー7の帯電量は $-14\mu\text{C/g}$ だった。

【実施例8】

(ワックス分散液-8) ワックス分散液-6と同様に作製したものを用いた。LA-500で測定した平均粒径は340nmであった。

(重合体一次粒子分散液-8) 重合体一次粒子分散液- $\ast 10$

重合体一次粒子分散液-8	99部(固形分として)
樹脂微粒子分散液-6	11部(固形分として)
着色剤微粒子分散液-1	6.7部(固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-1	2部(固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.5部(固形分として)

【0155】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.6部)を滴下した。その後攪拌しながら20分かけて55℃に昇温して1時間保持し、さらに5分かけて58℃に昇温して1時間保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.07部)の順に添加し、25分かけて65℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として4.1部)を添加してから30分かけて95℃に昇温して、2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー-8)を得た。

【0156】このトナー100部に対し、疎水性の表面※

重合体一次粒子分散液-8	99部(固形分として)
樹脂微粒子分散液-6	11部(固形分として)
着色剤微粒子分散液-3	6.7部(固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液-1	2部(固形分として)
15%ネオゲンSC水溶液	0.65部(固形分として)

【0159】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、バッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.8部)。その後攪拌しながら25分かけて55℃に昇温して1時間保持し、帯電制御剤微粒子分散液を添加し、2分かけて57℃に昇温した。樹脂微粒子分散液を添加し、57℃で35分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として4部)を添加してから40分かけて95℃に昇温して、4時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナ

38

$\ast 6$ と同じ配合、同様の操作により作成した。

【0153】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は98,000、UPAで測定した平均粒子径は188nm、Tgは57℃、THF不溶分は25重量%であった。

(現像用トナーの製造-8)

【0154】

【表17】

※処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-8)を得た。

(トナーの評価-8) 現像用トナー-8のコルターカウンタによる体積平均粒径は7.3 μm 、体積粒径の5 μm 以下の割合は1.4%、15 μm 以上の割合は0.3%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.11であった。50%円形度は0.98であった。

【0157】現像用トナー-8の定着性は、定着速度120mm/Sでは180～220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは150～180℃で定着した。トナー-8の帯電量は $-8\mu\text{C/g}$ 、現像用トナー-8の帯電量は $-14\mu\text{C/g}$ だった。

【実施例9】

(現像用トナーの製造-9)

【0158】

【表18】

—(トナー-9)を得た。

【0160】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-9)を得た。

(トナーの評価-9) 現像用トナー-9のコルターカウンタによる体積平均粒径は7.6 μm 、体積粒径の5 μm 以下の割合は1.6%、15 μm 以上の割合は2.4%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.15であった。50%円形度は0.97であった。

【0161】現像用トナー-9の定着性は、定着速度120mm/Sでは200～220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは160～190℃で定着した。トナー-9の帯電量は $-20\mu\text{C/g}$ 、現像用トナー-9の帯

(21)

39

電量は $-25\mu\text{C}/\text{g}$ だった。

【比較例10】(樹脂微粒子による被覆無し)

(ワックス分散液-10) ワックス分散液-6と同様に作製したものをを用いた。LA-500で測定した平均粒径は 340nm であった。

(重合体一次粒子分散液-10) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)にワックス分散液35部、脱塩水395部を仕込み、窒素気流下で 90°C に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0162】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0163】

【表19】(モノマー類)

重合体一次粒子分散液-10
着色剤微粒子分散液-3
帯電制御剤微粒子分散液-1
15%ネオゲンSC水溶液

【0166】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、パッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下し

(固形分として0.9部)、その後帯電制御剤微粒子分散液を添加した。その後攪拌しながら20分かけて 60°C に昇温して30分保持し、2分かけて 61°C に昇温して1時間保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として5部)を添加してから25分かけて 95°C に昇温して、5時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー-10)を得た。

【0167】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー-10)を得た。

(トナーの評価-10) 現像用トナー-10のコールターカウンターによる体積平均粒径は $7.5\mu\text{m}$ 、体積粒径の $5\mu\text{m}$ 以下の割合は4.1%、 $15\mu\text{m}$ 以上の割合は2.3%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.19であった。50%円形度は0.98であった。

【0168】現像用トナー-10の定着性は、定着速度 $120\text{mm}/\text{S}$ では $158\sim 200^\circ\text{C}$ で定着し、定着速度 $30\text{mm}/\text{S}$ では $123\sim 182^\circ\text{C}$ で定着した。トナー-10の帯電量は $+15\mu\text{C}/\text{g}$ 、現像用トナー-10の帯電量は $+11\mu\text{C}/\text{g}$ だった。

【比較例11】(重合体一次粒子、樹脂微粒子共にワックスを含有しない例)

40

* スチレン 79部
アクリル酸ブチル 21部
アクリル酸 3部
プロモトリクロロメタン 0.5部
2-メルカプトエタノール 0.01部
ジビニルベンゼン 0.4部

(乳化剤水溶液)

15%ネオゲンSC水溶液 1部
脱塩水 25部

10 (開始剤水溶液)

8%過酸化水素水溶液 9部
8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0164】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は154,000、UPAで測定した平均粒径は 195nm 、Tgは 57°C であった。

【0165】(現像用トナーの製造-10)

【表20】

* 110部(固形分として)
6.7部(固形分として)
2部(固形分として)
0.65部(固形分として)

(重合体一次粒子分散液-11) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)に15%ネオゲンSC水溶液2部、脱塩水378部を仕込み、窒素気流下で 90°C に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

30 【0169】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0170】

【表21】(モノマー類)

スチレン 79部
アクリル酸ブチル 21部
アクリル酸 3部
プロモトリクロロメタン 0.45部
40 2-メルカプトエタノール 0.01部
ヘキサジオールジアクリレート 0.9部

(乳化剤水溶液)

15%ネオゲンSC水溶液 1部
脱塩水 25部

(開始剤水溶液)

8%過酸化水素水溶液 9部
8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0171】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は126,000、UPAで測定した平均粒径は 199

50

(22)

41

nm、Tgは70℃、THF不溶分は30重量%であった。

(現像用トナー11の製造)

重合体一次粒子分散液-11
樹脂微粒子分散液-1
着色剤微粒子分散液-1
帯電制御剤微粒子分散液-1
15%ネオゲンSC水溶液

【0173】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器(容積1リットル、パッフル付きアンカー翼)に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した(固形分として0.54部)。その後攪拌しながら25分かけて50℃に昇温して1時間保持し、さらに1時間かけて69℃に昇温して10分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.06部)の順に添加し、10分かけて71℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液(固形分として3.3部)を添加してから25分かけて96℃に昇温して7時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー(トナー11)を得た。

【0174】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー(現像用トナー11)を得た。

(トナーの評価11) 現像用トナー11のコールドカウンターによる体積平均粒径は7.5μm、体積粒径の5μm以下の割合は2.5%、15μm以上の割合は1.1%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.14であった。50%円形度は0.93であった。

【0175】現像用トナー11の定着性は、定着速度120mm/Sでは180~190℃で定着し、定着速度30mm/Sでは140~160℃で定着した。トナー11の帯電量は-27μC/g、現像用トナー11の帯電量は-11μC/gだった。

[比較例12](最外層にワックスを内包した樹脂微粒子を被覆した例)

(重合体一次粒子分散液-12) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)に15%ネオゲンSC水溶液2部、脱塩水378部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0176】

【表23】

42

*【0172】

【表22】

*

95部(固形分として)
5部(固形分として)
6.7部(固形分として)
2部(固形分として)
0.2部(固形分として)
(モノマー類)

10 スチレン 79部
アクリル酸ブチル 21部
アクリル酸 3部
プロモトリクロロメタン 0.45部
2-メルカプトエタノール 0.01部
ヘキサジオールジアクリレート 0.9部
(乳化剤水溶液)
15%ネオゲンSC水溶液 1部
脱塩水 25部
(開始剤水溶液)

20 8%過酸化水素水溶液 9部
8%アスコルビン酸水溶液 9部

【0177】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は126,000、UPAで測定した平均粒径は199nm、Tgは70℃、THF不溶分は30重量%であった。

(樹脂微粒子分散液-12) 攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)にワックス分散液-1を28部、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水393部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0178】その後、下記のモノマー類と乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0179】

【表24】(モノマー類)

40 スチレン 79部
アクリル酸ブチル 21部
アクリル酸 3部
オクタンチオール 0.38部
2-メルカプトエタノール 0.01部
ヘキサジオールジアクリレート 0.9部
(乳化剤水溶液)
15%ネオゲンSC水溶液 1部
脱塩水 25部
(開始剤水溶液)
50 8%過酸化水素水溶液 9部

(23)

43

8%アスコルビン酸水溶液

9部

【0180】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は119,000、UPAで測定した平均粒子径は189*

重合体一次粒子分散液-12

樹脂微粒子分散液-12

着色剤微粒子分散液-1

帯電制御剤微粒子分散液-1

【0182】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器（容積1リットル、パッフル付きアンカー翼）に重合体一次粒子分散液と着色剤微粒子分散液を仕込み、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を添滴下した（固形分として0.49部）。その後攪拌しながら25分かけて50℃に昇温して1時間保持し、さらに40分かけて67℃に昇温して20分保持した。帯電制御剤微粒子分散液を添加し、60℃に冷却し、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.11部）の順に添加し、60℃で30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液（固形分として3.5部）を添加してから45分かけて96℃に昇温して4時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー（トナー-12）を得た。

【0183】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー

44

*nm、Tgは57℃、THF不溶分は52重量%であった。

【0181】（現像用トナーの製造-12）

【表25】

77部（固形分として）

33部（固形分として）

6.7部（固形分として）

2部（固形分として）

（現像用トナー-12）を得た。

10 （トナーの評価-12）現像用トナーのコールターカウンターによる体積平均粒径は8.1μm、体積粒径の5μm以下の割合は1.2%、15μm以上の割合は2.8%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.17であった。50%円形度は0.93であった。

【0184】現像用トナー-12の定着性は、定着速度120mm/Sでは170-220℃で定着し、定着速度30mm/Sでは130-190℃で定着した。トナー-12の帯電量は-6μC/g、現像用トナー-12の帯電量は+4μC/gだった。実施例1～比較例12について、トナーの製造に用いた着色剤（顔料）、ワックス（WAX）、重合体一次粒子及び樹脂微粒子を第1表に、トナーの評価を第2表にまとめた。

【0185】

【表26】

(24)

45

46

第 1 表

	原料 種類	WAX		重合体一次粒子				樹脂微粒子			
		種類 融点℃	粒径nm LA500	分子量 Mw	分子量 ピークMp	平均粒子 径 nm UPA	T _g ℃	分子量 Mw	分子量 ピークMp	平均粒子 径 nm UPA	T _g ℃
実施例1	ビグメント ブルー15:3	ユニスター M2222SL /ユニスター M9876 (70対30) 70℃ /65℃	340	119,000	47,500	189	57	54,000	47,000	83	85
実施例2	ビグメント ID-74	"	"	148,000	55,500	207	55	"	"	"	"
実施例3	ビグメント レッド238	"	"	119,000	47,500	189	57	"	"	"	"
実施例4	ビグメント ブルー15:3	ユニスター H476 65℃	350	139,000	58,000	201	不明瞭	57,000	49,600	56	84
実施例5	ビグメント ブルー15:3	ユニスター M2222SL /ポリエス テルワッ クス (70対30) 70℃ /65℃	490	117,000	53,000	201	53	"	"	"	"
実施例6	ビグメント レッド48.2	ユニスター M2222SL 70℃	340	127,000	49,000	201	55	111,000	58,400	121	86
比較例7	ビグメント レッド48.2	"	"	"	"	"	"	/	/	/	/
実施例8	ビグメント ブルー15:3	"	"	98,000	41,200	188	57	111,000	58,400	121	86
実施例9	ビグメント レッド238	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
比較例10	ビグメント レッド238	"	"	154,000	58,100	195	57	/	/	/	/
比較例11	ビグメント ブルー15:3	なし	/	126,000	56,700	199	70	54,000	47,000	83	85
比較例12	ビグメント ブルー15:3	ユニスター M2222SL /ユニスター M9876 (70対30) 70℃ /65℃	340	"	"	"	"	119,000	47,500	189	57

【0186】

【表27】

第 2 表

	粒径(体積) μm	≤5μm %	≥15μm %	体積平均 粒径と数 平均粒径 の比	50%内径 度	帯電性 μO/g		定着温度幅		OHP 透 明性 %	耐ブロッ キング性
						未外添	外添後	120mm/s 60 (Nip4mm)	30mm/s 60 (Nip4mm)		
実施例1	7.2	3.5	0.5	1.12	0.97	-7	-15	170-220	130-220	70	○
実施例2	7.5	1.6	0.7	1.14	0.96	-4	-3	150-220	130-220	65	○
実施例3	7.8	2.1	2.1	1.15	0.97	-17	-17	160-220	120-220	70	○
実施例4	7.9	2	1.5	1.2	0.95	-9	-15	170-220	130-220	70	○
実施例5	8.2	0.7	1.8	1.14	0.95	-35	-21	170-220	120-200	65	○
実施例6	7.3	1.3	2.8	1.15	0.98	-15	-28	160-210	120-190	65	○
比較例7	7.3	3.1	0.5	1.14	0.98	-3	-14	150-220	110-180	65	○
実施例8	7.3	1.4	0.3	1.11	0.98	-8	-14	180-220	150-180	60	○
実施例9	7.6	1.8	2.4	1.15	0.97	-20	-25	200-220	160-190	60	○
比較例10	7.5	4.1	2.3	1.19	0.88	15	11	158-200	123-182	未測定	○
比較例11	7.5	2.5	1.1	1.14	0.93	-27	-11	180-190	140-160	オフセット	○
比較例12	8.1	1.2	2.8	1.17	0.93	-6	4	170-220	130-190	未測定	○

【0187】[実施例13]

(プレミックスモノマー液-13) 下記のモノマー類とペンタエリスリトールのステアリン酸エステルを主体とするエステル混合物(ユニスターH476、日本油脂製)8部を予め溶解させた。次にネオゲンSC水溶液(量は下記参照)をジャケット付きのホモジナイザー(T. K. オートホモミキサーM型、特殊機化工業製) *

(モノマー類)

スチレン 79部(350g)
 アクリル酸ブチル 21部
 アクリル酸 3部
 トリクロロプロモメタン 0.45部
 2-メルカプトエタノール 0.10部
 ヘキサンジオールジアクリレート 0.90部

(乳化剤水溶液)

15%ネオゲンSC水溶液 2部
 脱塩水 54部

【0189】(重合体一次粒子分散液-13) 攪拌装置(フルゾーン翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積3リットル、内径150mm)に、15%ネオゲンSC水溶液3部、

30*に入れて、60~65℃に加熱した。ホモジナイザーを高速攪拌させてから、槽内へ前述のモノマーのワックス溶解液を注ぎ、プレミックスモノマー(プレミックスモノマー液-13)を作成した。

【0188】

【表28】

脱塩水382部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、プレミックスモノマー液-13の全量を重合開始から5時間かけて、開

(26)

49

始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

(開始剤水溶液)

8%過酸化水素水溶液 9部

8%アスコルビン酸水溶液 9部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。*

重合体一次粒子分散液-13

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

15%ネオゲンSC水溶液

【0191】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器（容積2リットル、バッフル付きダブルヘリカル翼）に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した（固形分として0.6部）。その後攪拌しながら20分かけて53℃に昇温し、更に90分かけて65℃にゆっくり昇温して1時間保持した。樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.07部）の順に添加し、10分かけて67℃に昇温して10分保持した。15%ネオゲンSC水溶液（固形分として3部）と総量の0.6倍量の脱塩温水を添加してから30分かけて95℃に昇温して2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー（トナー-13）を得た。

【0192】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー（現像用トナー-13）を得た。

トナーの評価-13

(モノマー類)

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

(乳化剤水溶液)

10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液

1%ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液

脱塩水

(開始剤水溶液)

2%過酸化水素水溶液

2%アスコルビン酸水溶液

【0196】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。続いて、攪拌装置（2枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積3リットル、内径150mm）に上記の重合体分散液108部、10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液5.3部、脱塩水311部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、2%過酸化水素水溶液☆

(モノマー類)

スチレン

50

* 重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は198,000、UPAで測定した平均粒子径は153nmであった。

(現像用トナーの製造-13)

【0190】

【表29】

95部（212g：固形分として）

5部（固形分として）

6.7部（固形分として）

0.5部（固形分として）

※現像用トナーのコルターカウンターによる体積平均粒径は8.2μm、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.17であった。50%円形度は0.94であった。

【0193】現像用トナー-13の定着性は、定着速度120mm/Sでは160~210℃で定着し、定着速度30mm/Sでは140~200℃で定着した。

【実施例14】

(重合体一次粒子分散液-14) 攪拌装置（2枚翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積3リットル、内径150mm）に10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液5.3部、脱塩水309部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、2%過酸化水素水溶液6.4部、2%アスコルビン酸水溶液6.4部を添加した。

【0194】その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0195】

※30 【表30】

60部

40部

3部

2.7部

1.1部

22部

36部

36部

☆6.4部、2%アスコルビン酸水溶液6.4部を添加した。

【0197】その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液、開始剤水溶液を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0198】

【表31】

60部

(27)

51	
アクリル酸ブチル	40部
アクリル酸	3部
プロモトリクロロメタン	1.5部
1% 2-メルカプトエタノール水溶液 (乳化剤水溶液)	3部
10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	2.7部
1%ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液	1.1部
脱塩水	22部
(開始剤水溶液)	
2%過酸化水素水溶液	36部
2%アスコルビン酸水溶液	36部

【0199】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液（重合体一次粒子分散液-15）を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は64,000、UPAで測定した平均粒子径は268nm、Tgは39℃であった。

（樹脂微粒子分散液-14A）攪拌装置（3枚後退翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積2リットル、内径120mm）にワックス分散液-13 35部、脱塩水328部*20

(モノマー類)	
スチレン	75部
アクリル酸ブチル	25部
アクリル酸	3部
プロモトリクロロメタン	0.5部
1% 2-メルカプトエタノール (乳化剤水溶液)	1部
10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液	2.7部
1%ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液	1.1部
脱塩水	22部
(開始剤水溶液)	
2%過酸化水素水溶液	36部
2%アスコルビン酸水溶液	36部

【0201】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は58,000、UPAで測定した平均粒子径は244nm、Tgは不明瞭であった。

（樹脂微粒子分散液-14B）攪拌装置（3枚後退翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積2リットル、内径150mm）に、脂肪酸ナトリウム（NSソーブ、花王製）2部、脱塩水374部を仕込み、窒素気流下で75℃に昇温して、1%過硫酸カリウム水溶液を20部添加した。その後、下記のモノマー類を重合開始から3時間20分かけて添加し、途中で乳化剤水溶液、開始剤水溶液を添加し、さらに1時間40分保持した。

【0202】

重合体一次粒子分散液-14	100部（固形分として）
樹脂微粒子分散液-14A	21.3部（固形分として）
樹脂微粒子分散液-14B	10.7部（固形分として）

52

*を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、2%過酸化水素水溶液6.4部、2%アスコルビン酸水溶液6.4部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0200】

【表32】

※【表33】（モノマー類）

スチレン	90部
アクリル酸ブチル	10部
プロモトリクロロメタン (乳化剤水溶液)	0.2部
10%NSソーブ水溶液 (開始剤水溶液)	10部
1%過硫酸カリウム水溶液	10部

【0203】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は131,000、UPAで測定した平均粒子径は25nm、Tgは84℃であった。

【0204】（現像用トナーの製造-14）

※【表34】

(28)

53

着色剤微粒子分散液-1

帯電制御剤微粒子分散液-1

【0205】上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。反応器に重合体一次粒子分散液と着色剤微粒子分散液を仕込み、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら10%塩化ナトリウム水溶液を添加し（固形分として12部）、30分保持した。その後攪拌しながら昇温して、粒径が7 μ mになったところでpHを6.5に調整し、さらに95℃に昇温して8時間保持し、その後冷却した。濾過により粗粉を除去して反応器（平羽根攪拌翼）に仕込み、室温で攪拌しながらpHを2.0に調整し、樹脂微粒子分散液14Aを添加し、40℃に昇温して5時間保持し、その後62℃に昇温して3時間保持し、その後冷却した。樹脂微粒子分散液14Bを添加し、40℃に昇温して1時間保持し、帯電制御剤微粒子分散液を添加し、40℃で2時間保持し、その後64℃に昇温して4時間保持し、その後冷却した。その後濾過、水洗し、乾燥することによりトナー（トナー-14）を得た。

【0206】このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー（現像用トナー-14）を得た。

（トナーの評価-14）現像用トナー-14は、定着速度120mm/Sでは150~170℃で定着した。トナー-14の帯電量は-6 μ C/g、現像用トナー-15の帯電量は-11 μ C/gだった。

【参考製造例】（ワックス微粒子と重合体一次粒子を共重合したもの）

（ワックス分散液-15）脱塩水68.33部、ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル混合物（ユニスターM-2222SL、日本油脂製）とステアリン酸ステアリルを主体とするエステル混合物（ユニスターM9676、日本油脂製）7:3の混合物30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオゲンSC、第一工業製薬製、有効成分66%）1.67部を混合し、90℃にて高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分*

重合体一次粒子分散液-15

樹脂微粒子分散液-1

着色剤微粒子分散液-1

帯電制御剤微粒子分散液-1

ワックス分散液-15

15%ネオゲンSC水溶液

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。

【0210】反応器（容積1リットル、パッフル付きアンカー翼）に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してからワックス分散液、着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した（固形分として0.6部）。その後攪拌し

54

6.7部（固形分として）

0.6部（固形分として）

* 散液を得た。UPAで測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は290nmであった。

（重合体一次粒子分散液-15）攪拌装置（フルゾーン翼）、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器（容積3L、内径150mm）に15%ネオゲンSC水溶液2部、脱塩水378部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0207】

【表35】

（モノマー類）

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
ブロモトリクロロメタン	0.45部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.9部
（乳化剤水溶液）	
15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部
（開始剤水溶液）	
8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

【0208】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は158,000、UPAで測定した平均粒子径は200nm、Tgは71℃であった。

（現像用トナーの製造-15）

【0209】

【表36】

105部（固形分として）

5部（固形分として）

6.7部（固形分として）

2部（固形分として）

8.8部（固形分として）

0.5部（固形分として）

ながら15分かけて55℃に昇温して1時間保持し、さらに90分かけて65℃に昇温して5分保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.07部）の順に添加し、15分かけて67℃に昇温して1時間保持した。15%ネオゲンSC水溶液（固形分として3部）を添加してから20分かけて95℃に昇温して4時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナーを

(29)

55

得た。

【0211】トナーのコールターカウンターによる体積平均粒径は $7.3\mu\text{m}$ 、体積粒径の $5\mu\text{m}$ 以下の割合は3.0%、 $15\mu\text{m}$ 以上の割合は1.2%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.14であった。50%円形度は0.95であった。このトナーを、厚さ80nmに切り出し、TEM写真を撮影し、実施例1で得られたトナーと同様に解析したところ、トナー断面において観察されたワックス微粒子の個数平均粒径は201nm、個数平均粒径の半値幅は100nmであった。

【0212】TEM写真の様子を図7に示す。また、ワックス微粒子の個数平均粒径の分布を表すグラフを粒径0~ $1.5\mu\text{m}$ の範囲、粒径0~ $0.5\mu\text{m}$ の範囲それぞれについて図6、図7に示す。

【0213】実施例16~比較例21に用いたワックス分散液、重合体一次粒子分散液、樹脂微粒子分散液、着色剤微粒子分散液及び、帯電制御剤微粒子分散液、それぞれの作製法を次に記す。

(ワックス分散液の作製) ワックス分散液100部として、ベヘン酸ベヘニル30部をN-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.67部の存在下に高圧剪断を*

(モノマー類)

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
オクタンチオール	0.38部
ヘキサジオールジアクリレート (HDDA)	0.7部

(乳化剤水溶液)

10%N-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (S-DBS) 水溶液

1部

脱塩水

25部

(開始剤)

8%過酸化水素水溶液 10.6部

8%アスコルビン酸水溶液 10.6部

【0217】重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は98,000、UPAで測定した平均粒子径は190nm、Tgは57℃であった。(これを重合体一次粒子分散液Aとする)。

【0218】ワックス分散液Aの代わりにワックス分散液Bを用い、モノマー類を以下の通りに変更する以外は重合体一次粒子分散液Aと同様にして、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は71,000、UPAで測定した平均粒子径は179nm、Tgは48℃であった(これを重合体一次粒子分散液Bとする)。

【0219】

【表38】

(モノマー類)

スチレン

64部

56

*けて乳化し、エステルワックスの分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は30%であり、UPAで測定した平均粒径は220nmであった(これをワックス分散液Aとする)。

【0214】

ワックス分散液100

部として、ベヘン酸ベヘニル30部をN-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.23部の存在下に高圧剪断をかけて乳化し、エステルワックスの分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は30%であり、UPAで測定した平均粒径は400nmであった(これをワックス分散液Bとする)。

【0215】(重合体一次粒子分散液の作製) 攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器にワックス分散液A 35部、脱塩水 400部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0216】

【表37】

アクリル酸ブチル	36部
アクリル酸	3部
ジビニルベンゼン (DVB)	1部
トリクロロプロモメタン	0.5部

【0220】スチレンを67部、アクリル酸ブチルを33部に変更する以外は重合体一次粒子分散液Bと同様にして、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は52,000、UPAで測定した平均粒子径は205nm、Tgは51℃であった(これを重合体一次粒子分散液Cとする)。

【0221】スチレンを72部、アクリル酸ブチルを28部に変更する以外は重合体一次粒子分散液Bと同様にして、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は44,000、UPAで測定した平均粒子径は158nm、Tgは55℃であった(これを重合体一次粒子分散液Dとする)。

(30)

57

【0222】 (樹脂微粒子分散液の作製) 攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に10% S-DBS水溶液4.3部、脱塩水400部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。その後、下記のモノマー類、乳化剤水溶液、開始剤を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0223】

【表39】

(モノマー類)

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	0.5部
DVB	0.4部

(乳化剤水溶液)

10% S-DBS水溶液	2.2部
脱塩水	25部

(開始剤)

8%過酸化水素水溶液	10.6部
8%アスコルビン酸水溶液	10.6部

【0224】 重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の重量平均分子量は110,000、UPAで測定した平均粒子径は120nm、Tgは86℃であった(これを樹脂微粒子分散液Aとする)。

【0225】 DVBを用いないこと以外は樹脂微粒子分散液Aと同様に、乳白色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液のUPAで測定*

【実施例16】

重合体一次粒子分散液A	90部 (固形分として)
樹脂微粒子分散液A	10部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液B	6.7部 (固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液A	2部 (固形分として)
S-DBS水溶液	0.5部 (固形分として)

【0230】 上記の各成分を以下のような順序で混合した。重合体一次粒子分散液AにS-DBS水溶液を添加して、均一に混合してから着色剤微粒子分散液Aを添加し、均一に混合した。こうして得られた混合分散液をバツフル付きのアンカー翼で攪拌しながら30℃で硫酸アルミニウム水溶液を添加した(固形分として0.6部)。硫酸アルミニウム水溶液添加後の混合分散液の平均粒径は2μmであった。その後、攪拌しながら55℃に昇温して1時間保持し、更に58℃に昇温して1時間保持した。その後帯電制御剤微粒子分散液A、樹脂微粒子分散液A、硫酸アルミニウム水溶液(固形分として0.1部)の順に添加した。1時間半保持した後、10% S-DBS水溶液(固形分として3部)を添加してから95℃に昇温し、4時間保持した。その後冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、凍結乾燥することによりトナ

58

*した平均粒子径は154nm、Tgは65℃であった(これを樹脂微粒子分散液Bとする)。

【0226】 (着色剤微粒子分散液の作製) 着色剤微粒子分散液100部として、ピグメントブルー15:330部をポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル5部の存在下にサンドグライNDERミルにて分散し、着色剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は35%であり、UPAで測定した平均粒径は150nmであった(これを着色剤微粒子分散液Aとする)。

【0227】 着色剤微粒子分散液100部として、ピグメントイエロー7420部を、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル7部の存在下にサンドグライNDERミルで6時間分散処理し、着色剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は20%であり、UPAで測定した平均粒径は300nmであった(これを着色剤微粒子分散液Bとする)。

【0228】 (帯電制御剤微粒子分散液の作製) 帯電制御剤微粒子分散液100部として、4,4'-メチレンビス[2-(N-(4-クロロフェニル)アミド)-3-ヒドロキシナフタレン]20部をアルキルナフタレンスルホン酸塩4部の存在下にサンドグライNDERミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液を得た。得られた分散液の固形分濃度は24%であり、UPAで測定した平均粒径は200nmであった(これを帯電制御剤微粒子分散液Aとする)。

【0229】

【表40】

重合体一次粒子分散液A	90部 (固形分として)
樹脂微粒子分散液A	10部 (固形分として)
着色剤微粒子分散液B	6.7部 (固形分として)
帯電制御剤微粒子分散液A	2部 (固形分として)
S-DBS水溶液	0.5部 (固形分として)

一を得た(これをトナーAとする)。

【0231】 トナー100部に対して、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナーを得た(これを現像用トナーAとする)。得られたトナーAのコールドターカウンターによる体積平均粒径は7.6μmであった。また、体積粒径の5μm以下の割合は1.5%、15μm以上の割合は0%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.09であり粒径分布は非常に良好であった。

【0232】 現像用トナーAの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは160~220℃で定着し、定着速度30mm/sでは140~220℃で定着した。Color Page Prestoで測定したトナーAの帯電量は-3μC/g、現像用トナーAの帯電量は-21μC/gであった。

【0233】

[実施例17]

重合体一次粒子分散液B
樹脂微粒子分散液B
着色剤微粒子分散液A
帯電制御剤微粒子分散液A

【0234】上記の各成分を以下のような順序で混合した。重合体一次粒子分散液Bに着色剤微粒子分散液Aを添加し、均一に混合した。得られた混合分散液をアンカー翼で攪拌しながら20℃でNaCl水溶液を添加した（固形分として10部）。その後、攪拌しながら45℃

に昇温して1時間保持し、更に95℃に昇温して5時間保持し、その後冷却してトナー粒子を得た。

【0235】攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に、上記トナー粒子100部を仕込み、攪拌した。ここに帯電制御剤微粒子分散液A、樹脂微粒子分散液Bを添加し、45℃で2時間保持した。その後冷却し、桐山ルートで濾過、水洗し、凍結乾燥することによりトナーを得た（これをトナーBとする）。トナー100部に対して、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナーを得た（これを現像用トナーBとする）。

【0236】トナーBの体積平均粒径は7.1 μ m、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.20であった。現像用トナーBの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは110～200℃で定着した。Phaserで測定した現像用トナーBの帯電量は-20 μ C/gであった。

【0237】[実施例18]重合体一次粒子分散液Bを重合体一次粒子分散液Cに変更する以外は実施例17と同様にして、トナーC、現像用トナーCを得た。トナーCの体積平均粒径は6.8 μ m、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.05であった。現像用トナーCの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは115～200℃で定着した。Phaserで測定した現像用トナーCの帯電量は-19 μ C/gであった。

【0238】[実施例19]重合体一次粒子分散液Bを重合体一次粒子分散液Dに変更し、樹脂微粒子分散液Bを10部に変更する以外は実施例17と同様にして、トナーD、現像用トナーDを得た。トナーDの体積平均粒径は6.3 μ m、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.04であった。現像用トナーDの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは120～200℃で定着した。Phaserで測定した現像用トナーDの帯電量は-27 μ C/gであった。

【0239】[比較例20] 樹脂微粒子分散液Aを添加しない以外は実施例16と同様にして、トナーE、現像用トナーEを得た。トナーEの体積平均粒径は7.1 μ mであった。現像用トナーEの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは138～

* * 【表41】

100部（固形分として）

21部（固形分として）

6.7部（固形分として）

0.1部（固形分として）

200℃の間で定着し、定着速度30mm/sでは112～182℃で定着した。Color Page Press toで帯電量を測定したところ、トナーEは負帯電しなかった。現像用トナーEの帯電量は-1 μ C/gであった。

【0240】[比較例21]

樹脂微粒子

分散液Aを用いない以外は実施例19と同様にして、トナーF、現像用トナーFを得た。トナーFの体積平均粒径は6.0 μ m、体積平均粒径/個数平均粒径は1.02であった。現像用トナーFの定着性を評価したところ、定着速度120mm/sでは120～200℃で定着した。Phaserで帯電量を測定したところ、現像用トナーFは負帯電しなかった。

【0241】

【発明の効果】本発明により、低温定着性及び耐オフセット性に優れたトナーを提供することができる。本発明のトナーは、粒径が小さく、粒度分布がシャープであり、高解像度の画像形成に適している。また、本発明のトナーはOHP透明性が優れ、耐ブロッキング性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ワックスを含む重合体一次粒子からなる粒子凝集体に、ワックスを含まない樹脂微粒子が被覆した様子を表す模式図。

【図2】 ワックスを含む重合体一次粒子からなる粒子凝集体を融着した後にワックスを含まない樹脂微粒子が被覆した様子を表す模式図。

【図3】 重合体一次粒子と樹脂微粒子との両方が融着した様子を表す模式図。

【図4】 実施例1で得られたトナー断面のTEM写真の図

【図5】 参考製造例で得られたトナー断面のTEM写真の図

【図6】 トナー断面において観察されたワックス微粒子の個数平均粒径の分布を表すグラフ（粒径0～1.5 μ mの範囲）

【図7】 トナー断面において観察されたワックス微粒子の個数平均粒径の分布を表すグラフ（粒径0～0.5 μ mの範囲）

【符号の説明】

1 ワックスを含む重合体一次粒子

2 ワックスを含まない樹脂微粒子

3 重合体一次粒子を融着して得られた粒子

4 重合体一次粒子と樹脂微粒子との両方を融着して得

(32)

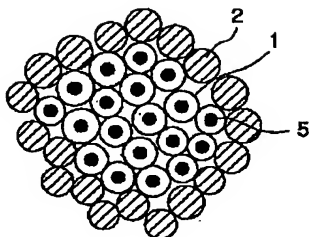
られた粒子

61

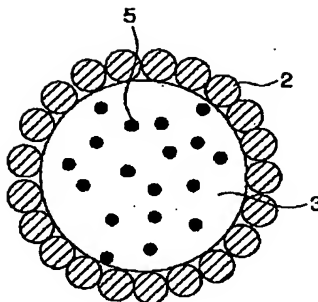
5 ワックス

62

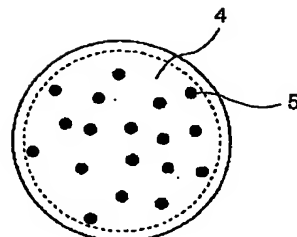
【図1】



【図2】



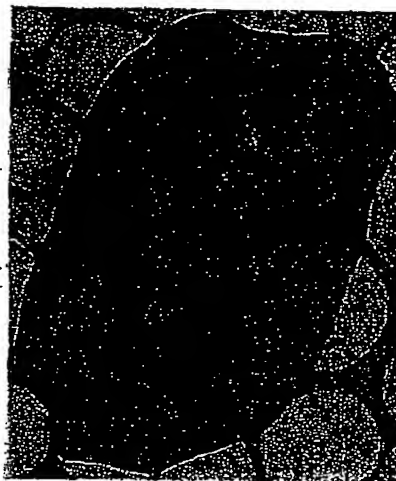
【図3】



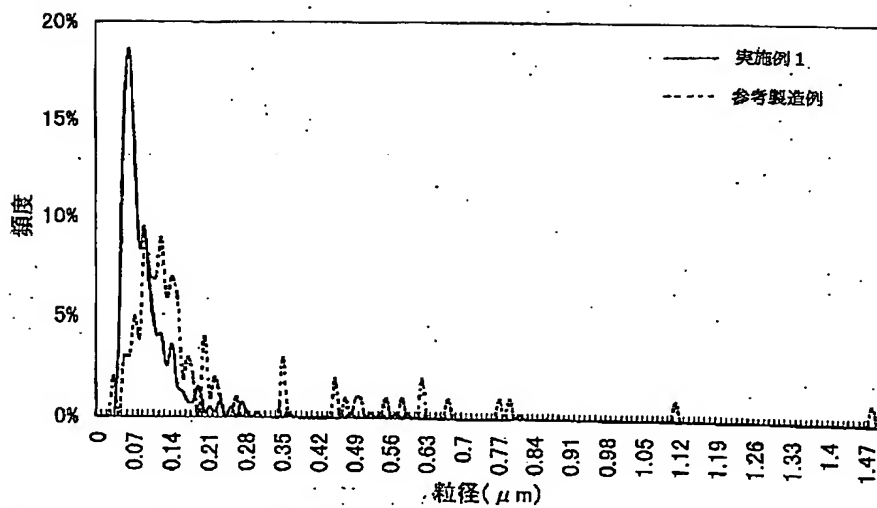
【図4】



【図5】



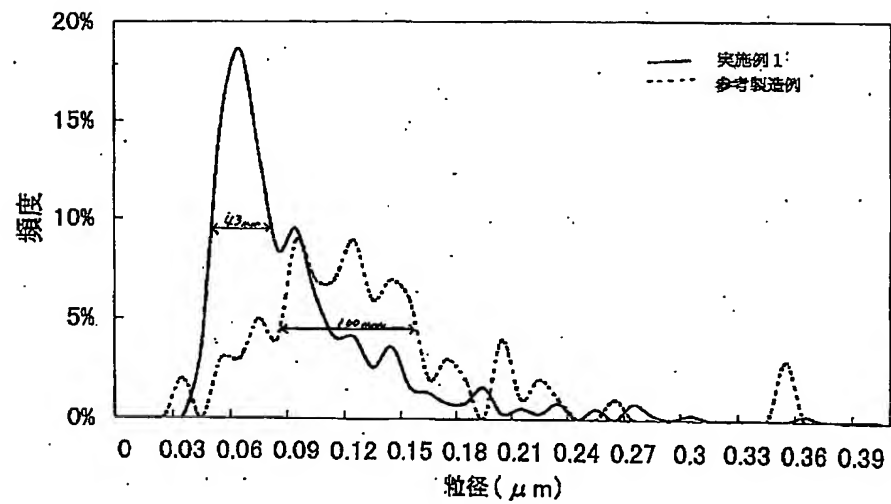
【図6】



BEST AVAILABLE COPY

(33)

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 三ツ橋 和夫
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社内

(72)発明者 徳永 知彦
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA11 AA12 AA13 AA15
 AA21 AB03 AB06 CA14 CA21
 DA02 EA03 EA05 EA07